

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89105924.8

51 Int. Cl.⁴: C07D 261/18 , C07D 275/02 ,
 A01N 43/80 , C07D 413/12 ,
 C07D 413/04 , C07D 417/12

22 Anmeldetag: 05.04.89

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES.

30 Priorität: 13.04.88 DE 3812225

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 18.10.89 Patentblatt 89/42

64 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Freund, Wolfgang, Dr.
 Johann-Gottlieb-Fichte-Strasse 71
 D-6730 Neustadt(DE)
 Erfinder: Kuekenhoechner, Thomas, Dr.

Seidelstrasse 2

D-6710 Frankenthal(DE)

Erfinder: Hamprecht, Gerhard, Dr.

Rote-Turm-Strasse 28

D-6940 Weinheim(DE)

Erfinder: Wuerzer, Bruno, Dr.

Ruedigerstrasse 13

D-6701 Otterstadt(DE)

Erfinder: Westphalen, Karl-Otto, Dr.

Mausbergweg 58

D-6720 Speyer(DE)

Erfinder: Meyer, Norbert

Dossenheimer Weg 22

D-6802 Ladenburg(DE)

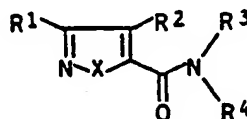
Erfinder: Theobald, Hans, Dr.

Quelchstrasse 6

D-6703 Limburgerhöf(DE)

54 Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäure-amide.

57 Die Erfindung betrifft Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel



in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy,

gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, der substituiert sein kann, oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

R² Formyl, 4,5-Dihydro-oxazol-2-yl oder einen Rest der Formel COYR⁵ oder CONR⁵R⁷,

wobei

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

R⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

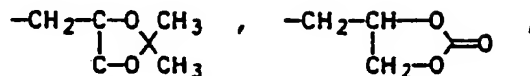
gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Halogenalkenyl,

EP 0 337 263 A2

gegebenenfalls substituiertes Alkynyl,
Cycloalkyl,
Cycloalkenyl,

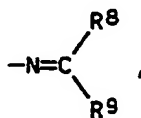
gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,
Cycloalkanimino, Phthalimido, Succinimido,
für die Reste



$\text{---CH}_2\text{---CH(OH)---CH}_2\text{(OH)}$,

für ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Mangan, Kupfer, Eisen, Ammonium und substituiertes Ammonium oder für den Rest



wobei R^8 und R^9 unabhängig voneinander Alkyl, Alkoxyalkyl, Cycloalkyl, Phenyl, Furyl oder zusammen eine Methylenkette der Formel $\text{---(CH}_2\text{)}_m\text{---}$ mit $m = 4$ bis 7 Kettengliedern bedeuten und R^9 zusätzlich Wasserstoff bedeutet,

R^6 für Wasserstoff, Alkyl oder Cycloalkyl und

R^7 für Wasserstoff oder Alkyl stehen oder wobei

R^6 und R^7 eine Methylenkette mit 4 oder 5 Gliedern bilden,

R^3 Wasserstoff,

gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl und

R^4 Wasserstoff, Hydroxyl, Alkoxy,

gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

gegebenenfalls substituiertes Alkenyl,

Alkynyl,

gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,

Dialkylamino,

einen gegebenenfalls substituierten 3- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und gegebenenfalls durch Methyl substituierter Stickstoff, Naphthyl,

oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten

oder

R^3 und R^4 gemeinsam einen Rest der Struktur $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---Y}_p\text{---(CH}_2\text{)}_q\text{---}$, bedeuten oder den Rest der Formel $\text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---CO---}$ bilden,

sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

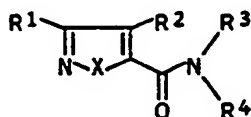
Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamide

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Isoxazol- und Isothiazol-5-carbonsäureamide und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

Isoxazol- und Isothiazol-carbonsäuren bzw. deren Derivate sind bekannt. Dies sind die 5-Aminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazolcarbonsäure, der 5-Aminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazolcarbonsäureethylester, das 4,5-Isothiazoldicarboxamid sowie die 5-Carbamoyl-4-isothiazolcarbonsäure (J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1982, 2391; J. Heterocyclic. Chem. 22, 1561 (1985); J. Chem. Soc. 1959, 3961). Mögliche Verwendungen dieser Substanzen sind nicht beschrieben.

Es wurde gefunden, daß Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel Ia

10



(Ia),

15

in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff,

gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Phenyl, das durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Cyano oder Nitro substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, der durch C₁-C₄-Alkyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann,

oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, R² Formyl, 4,5-Dihydro-oxazol-2-yl oder einen Rest der Formel COYR⁵ oder CONR⁶R⁷,

30 wobei

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

R⁵ für Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, das durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, Halogen, Cyano, Hydroxy, Trimethylsilyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Dialkylaminocarbonyl, C₁-C₄-Dialkoxyphosphonyl, Alkaniminoxy, Benzyloxy, gegebenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzoyl oder gegebenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, durch Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Phthalimido oder Pyridyl substituiert sein kann, gegebenfalls durch Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiert sein kann, substituiertes C₃-C₈-Alkenyl,

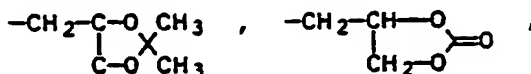
40 C₃-C₆-Halogenalkenyl,gegebenfalls durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Alkinyl,C₃-C₆-Cycloalkyl,C₅-C₆-Cycloalkenyl,

gegebenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Acylamino substituiertes Phenyl,

einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff oder einen Benzotriazolrest,

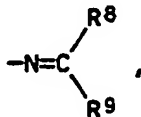
C₆-C₇-Cycloalkanimino, Phthalimido, Succinimido,

50 für die Reste



$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$,

für ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Mangan, Kupfer, Eisen, Ammonium und substituiertes Ammonium oder für den Rest



wobei R^8 und R^9 unabhängig voneinander $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl, Phenyl, Furyl oder zusammen eine Methylenkette der Formel $-(\text{CH}_2)_m-$ mit $m = 4$ bis 7 Kettengliedern bedeuten und R^9 zusätzlich Wasserstoff bedeutet,

R^6 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl oder $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl und

R^7 für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl stehen oder wobei

R^6 und R^7 eine Methylenkette mit 4 oder 5 Gliedern bilden,

R^3 Wasserstoff,

gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Dialkylamino substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl

oder gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, Halogen oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl und

R^4 Wasserstoff, Hydroxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy,

gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Dialkylamino, Halogen, $\text{C}_3\text{-C}_6$ -Cycloalkyl oder Phenyl, das durch Halogen, Cyano, Nitro, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -

Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylthio oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Halogenalkylthio substituiert sein kann, substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl,

gegebenenfalls durch Halogen oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkenyl oder

$\text{C}_3\text{-C}_{10}$ -Alkynyl,

gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl,

$\text{C}_1\text{-C}_4$ -Dialkylamino, einen gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl oder Halogen substituierten 3- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und gegebenenfalls durch Methyl substituierten Stickstoff, Naphthyl,

oder gegebenenfalls durch $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylthio, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkylthio, Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkanoyl oder $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Halogenalkanoyl substituiertes Phenyl bedeuten

oder

R^3 und R^4 gemeinsam einen Rest der Struktur $-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_p-(\text{CH}_2)_q-$, wobei n und q 1, 2 oder 3, p 0 oder 1 und Y Sauerstoff, Schwefel oder N-Methyl bedeuten, oder den Rest der Formel

$-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-$

bilden,

sowie deren umweltverträgliche Salze, herbizid wirksam sind.

Die Methyl-, Alkoxy-, Alkenyl- und Alkynylreste für R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 können unverzweigt oder verzweigt sein und enthalten vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome. Entsprechendes gilt für die Alkylreste, die als Substituenten in den Resten R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 enthalten sein können, sowie für die Alkylgruppen in den Halogenalkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy, Alkylthio-, Halogenalkylthio, Dialkylamino-, Alkanoyl-, Halogenalkanoyl- und Alkoxy-carbonylresten.

Als Halogensubstituenten kommen vorzugsweise Chlorsubstituenten in Betracht.

Die heterocyclischen Reste für R^1 sind gesättigt oder ungesättigt. In Betracht kommen beispielsweise Tetrahydrofuryl, Tetrahydrofuryl, Pyrazolyl, Thienyl, Furyl, Pyridyl und Tetrahydrofuryl. Diese Reste können durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl-, Carboxyl- oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylcarbonylgruppen substituiert sein.

Die heterocyclischen Reste für R^5 können gegebenenfalls gesättigt oder ungesättigt sein. Geeignete Reste sind Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Triazolyl, Imidazolyl, Tetrahydropyranlyl, Pyridyl, Morpholino und Piperidino.

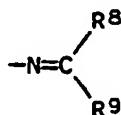
Gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Reste für R^4 sind beispielsweise Tetrahydropyranlyl, Tetrahydrofuryl, Thiazolyl, Pyridyl, Morpholino, Piperidino, Pyrimidyl.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise mit anorganischen und organischen Säuren oder mit Alkylhalogeniden Additionssalze bilden oder sie können, sofern einer der Substituenten

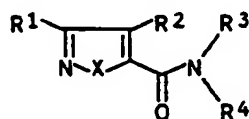
saure Eigenschaften hat, mit anorganischen und organischen Basen zu Salzen umgesetzt werden. Die entsprechenden Salze gehören ebenfalls zur Erfindung.

Als herbizide Wirkstoffe bevorzugte Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamide sind solche der Formel Ia, in der R³ Wasserstoff bedeutet.

5 Weiterhin sind Verbindungen der Formel Ia als Wirkstoffe bevorzugt, bei denen X Sauerstoff oder Schwefel, R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, R² COYR⁵, R³ Wasserstoff, R⁴ C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl bedeuten. Bei diesen Verbindungen bedeutet R⁵ vorzugsweise Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen substituiertes Phenyl oder den Rest



wobei wiederum R^8 und R^9 vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkyl stehen.
Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel



(I).

²⁵ in der X, R¹, R², R³ und R⁴ die für Formel Ia angegebenen Bedeutungen haben, mit der Maßgabe, daß X Schwefel ist, wenn R¹ CH₃, R² COOH oder COOC₂H₅ und R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten, und daß X Sauerstoff ist, wenn R¹ Wasserstoff, R² COOH oder CONH₂ und R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten, sind neu.

Die Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel I bzw. Ia können auf folgenden Wegen hergestellt werden:

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ib und Ia, in der R^2 $COOR^5$ und R^5 Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten (vgl. Schema 1), beruht auf der Umsetzung eines Isoxazol- oder Isothiazol-4,5-dicarbonsäuredialkylesters II ($R^8 = C_1$ - C_8 -Alkyl) mit wäßriger Base und anschließende Umsetzung mit Mineralsäure zu einer Carbonsäure III. Als Dicarbonsäureester II kommen insbesondere Niedrigalkylester ($R^5 = R^8 = C_1$ - C_4 -Alkyl) in Betracht, wobei Dimethylester und Diethylester besonders bevorzugt sind.

Die Reaktion wird so durchgeführt, daß man einen Dicarbonsäuredialkylester II bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen 0 und 50°C, in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Methanol oder Ethanol, mit einer starken Base, z.B. NaOH, KOH oder Ca(OH)₂, behandelt. Im allgemeinen wird dabei etwa 1 Äquivalent der starken Base in wäßriger Lösung eingesetzt. Nach erfolgter Umsetzung wird abgekühlt und mit einer starken Mineralsäure, z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert. Die entstehende Carbonsäure III kann auf übliche Art und Weise z.B. durch Absaugen oder durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel isoliert werden.

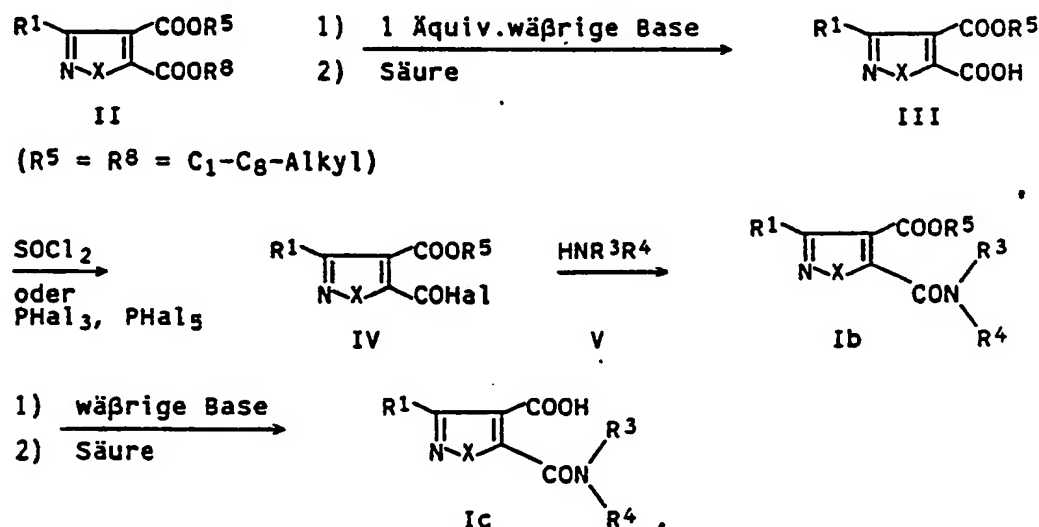
45 Zur Überführung der Carbonsäure III in das Carbonsäurehalogenid IV bringt man die Säure III in üblicher Art und Weise mit einem anorganischen Säurehalogenid, wie Thionylchlorid, Phosphortri- oder Phosphorpentahalogeniden, zur Reaktion, wobei die Chloride bevorzugt sind. Dabei wird zweckmäßigerweise das anorganische Säurehalogenid in 1 bis 5 Moläquivalenten, vorzugsweise 1 bis 2 Moläquivalenten, eingesetzt. Man kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels wie z.B. Benzol oder Toluol bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des anorganischen Säurehalogenids bzw. des inerten organischen Lösungsmittels arbeiten. In manchen Fällen 50 kann der Zusatz eines Katalysators, wie Dimethylformamid oder 4-Dimethylaminopyridin, von Vorteil sein. Nach Beendigung der Reaktion kann das Säurehalogenid IV auf übliche Art und Weise isoliert werden, z.B. durch Abdestillation des Überschusses an anorganischem Säurehalogenid und des organischen Lösungsmittels und nachfolgende Destillation des Säurechlorids IV bei Normaldruck oder vermindertem Druck.

55 Die Carbonsäureamide Ib erhält man aus den Carbonsäurehalogeniden durch Umsetzung mit einem Amin V. Dabei geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man das Carbonsäurehalogenid in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Dichlorethan, oder einem Ether wie Diethylether oder Methyl-tert.-butylether mit einem Amin V, ebenfalls gelöst in einem organischen Lösungsmittel, zur Reaktion bringt. Dabei setzt

man das Amin V zweckmäßigerweise in 2- bis 5-fach molarer Menge, vorzugsweise 2- bis 3-fach molarer Menge ein, um den entstehenden Halogenwasserstoff zu binden. Man kann auch in Gegenwart einer Hilfsbase wie einem tertiären Amin, z.B. Triethylamin, arbeiten. In diesem Fall genügen 1 bis 1,5 Moläquivalente Amin V. Die Reaktionstemperatur kann zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise zwischen 0 und 20°C betragen. Die Reaktion ist im allgemeinen nach 1 bis 12 Stunden beendet. Das Gemisch kann wie üblich aufgearbeitet werden, beispielsweise durch Hydrolyse mit Wasser und Extraktion des Produktes der Formel Ib mit einem organischen Lösungsmittel und Einengen des organischen Lösungsmittels. Zur Reinigung kann das Produkt der Formel Ib beispielsweise umkristallisiert oder chromatographiert werden.

Aus den 4-Alkoxycarbonyl-isoxazol-5-carbonsäureamiden bzw. 4-Alkoxycarbonyl-isothiazol-5-carbonsäureamiden Ib lassen sich die freien Carbonsäuren Ic durch Umsetzung mit wäßrigen Basen und anschließender Umsetzung mit Mineralsäuren erhalten. Die Reaktion wird so durchgeführt, daß man den Ester Ib bei Temperaturen zwischen 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen 0 und 50°C, in einem organischen Lösungsmittel wie z.B. Methanol oder Ethanol mit einer Base wie z.B. NaOH, KOH oder Ca(OH)₂ behandelt. Im allgemeinen werden dabei etwa 1 bis 3 Äquivalente, vorzugsweise 1 bis 1,5 Äquivalente der starken Base in wäßriger Lösung eingesetzt. Nach erfolgter Umsetzung wird unter Kühlung mit einer starken Mineralsäure, z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert. Die entstehenden Carbonsäuren Ic können durch Absaugen oder durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel und Einengen dieses organischen Lösungsmittels isoliert werden. Zur weiteren Reinigung der Säuren Ic können diese umkristallisiert oder chromatographiert werden.

Schema 1:



Die für dieses Verfahren als Ausgangsmaterial benötigten Isoxazol- und Isothiazol-4,5-dicarbonsäuredialkylester II sind literaturbekannt (J. Org. Chem. 43, 3736 (1978); Chem. Pharm. Bull. 28, 3296 (1980); Tetrahedron 30, 1365 (1974)) oder können nach allgemein literaturbekannten Methoden hergestellt werden.

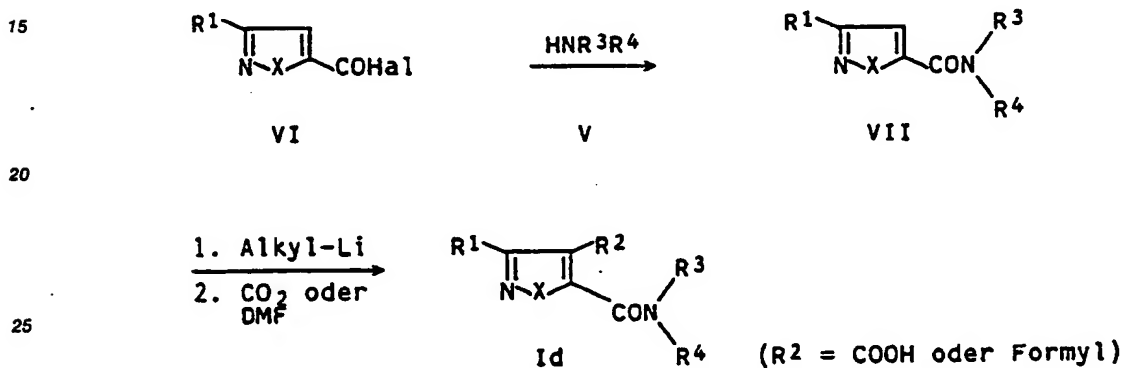
2. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Verbindungen Id beruht auf der Umsetzung eines Isoxazol- bzw. Isothiazol-5-carbonsäurehalogenids VI mit einem Amin V. Als Carbonsäurehalogenide VI sind die Chloride bevorzugt. Dabei geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man das Carbonsäurehalogenid in einem inerten organischen Lösungsmittel wie Dichlormethan, oder einem Ether wie Diethylether oder Methyl-tert.butylether mit einem Amin V, ebenfalls gelöst in einem organischen Lösungsmittel, zur Reaktion bringt. Dabei setzt man das Amin V zweckmäßigerweise in 2- bis 5-fach molarer Menge, vorzugsweise 2- bis 3-fach molarer Menge, ein, um den entstehenden Halogenwasserstoff zu binden. Man kann auch in Gegenwart einer Hilfsbase wie z.B. einem tertiären Amin (Triethylamin) arbeiten. In diesem Fall genügen 1 bis 1,5 Moläquivalente Amin V. Die Reaktionstemperatur kann zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise zwischen 0 und 20°C betragen. Die Reaktion ist im allgemeinen nach 1 bis 12 Stunden beendet. Das Gemisch kann wie üblich aufgearbeitet werden, beispielsweise durch Hydrolyse mit Wasser und Extraktion des Produktes VII mit einem organischen Lösungsmittel und Einengen des organischen Lösungsmittels.

Aus den Isoxazol- bzw. Isothiazolamiden VII erhält man die 5-Aminocarbonyl-isoxazol-4-carbonsäuren bzw. 5-Aminocarbonyl-isothiazol-4-carbonsäuren der Formel Id, durch Umsetzung mit Alkylolithium, vorzugs-

weise unter Zugabe eines unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittels, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran. In der Regel arbeitet man unter einer Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen -70 und -80 °C. Die Alkyl-Lithium-Verbindung wird bei diesem Verfahren im allgemeinen in 2-3-fach molarer Menge bezogen auf eingesetztes Amid der Formel VII verwendet. Nach vollständiger Umsetzung wird das Gemisch mit Kohlendioxid behandelt, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder z.B. Tetrahydrofuran, wobei man die gewünschten Produkte der Formel Id, in der R² Carboxyl bedeutet, erhält.

Nach dem gleichen Verfahren können auch Isoxazol- und Isothiazolamide der Formel Id, bei denen R² für Formyl steht, erhalten werden, wenn anstelle des Kohlendioxids Dimethylformamid eingesetzt wird. Man erhält nach üblicher Aufarbeitung substituierte 4-Formyl-isoxazol-5-carbonamide bzw. 4-Formyl-isothiazol-5-carbonamide der Formel Id.

Schema 2:

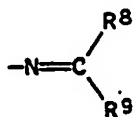


Die für dieses Verfahren als Ausgangsmaterial benötigten Isoxazol- und Isothiazol-5-carbonsäurehalogenide VI sind literaturbekannt oder können aus den entsprechenden Carbonsäuren VIII auf übliche Art und Weise, wie bereits oben beschrieben, hergestellt werden.



Die hierfür benötigten Carbonsäuren VIII sind ebenfalls literaturbekannt (Chemische Berichte 106, 3345 (1973), J. Chem. Soc. 1959, 3061, J. Chem. Soc. 1963, 2032; Adv. in Heterocyclic Chem. 14, 1 (1972)) oder können nach allgemein literaturbekannten Methoden, z.B. aus den entsprechenden Alkoholen oder Aldehyden durch Oxidation oder den entsprechenden Nitrilen durch Hydrolyse hergestellt werden.

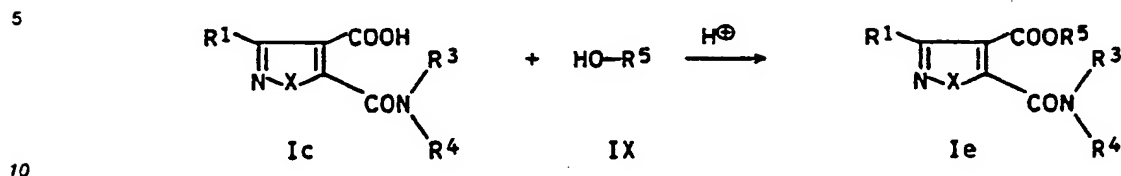
3. Ein weiteres Verfahren führt zu Verbindungen Ic, in der R² COOR⁵ und R⁵ gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, Halogen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, Benzoyloxy, oder durch Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiert sein kann, substituiertes C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₆-C₇-Cycloalkanimino, Succinimido oder einen Rest der Formel



bedeuten, durch Umsetzung einer Säure Ic mit einem entsprechenden Alkohol IX in Gegenwart einer starken Mineralsäure wie z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure bei einer Temperatur zwischen 0 und 100 °C.

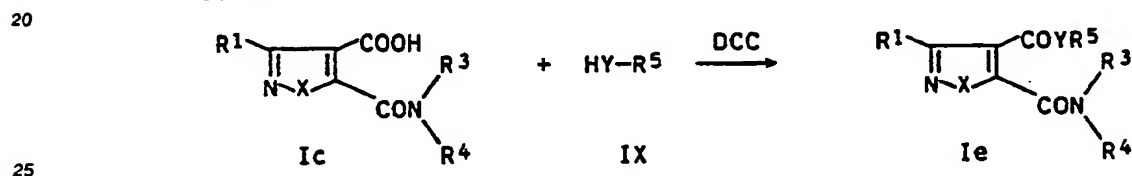
vorzugsweise zwischen 20 und 50 °C. In der Regel wird der Alkohol IX im Überschuß eingesetzt, es kann aber auch ein inertes Lösungsmittel verwendet werden.

Schema 3:



4. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel Ie besteht in der Umsetzung einer Säure Ic mit einem Alkohol oder Thiol IX in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (z.B. Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)) bei einer Temperatur zwischen -20 und 50 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C. In der Regel werden die Ausgangsmaterialien in etwa stöchiometrischer Menge zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wird vorzugsweise in Gegenwart eines inertes Lösungsmittels, z.B. Tetrahydrofuran, Dichlormethan oder Toluol, durchgeführt.

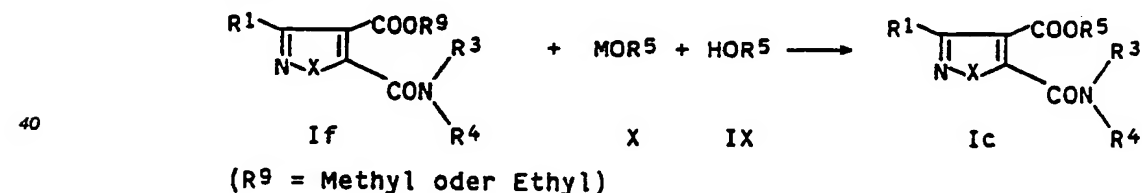
Schema 4:



(mit Y = O oder S).

5. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der Verbindungen Ic beruht auf der Umsetzung eines Carbonsäurealkylesters If mit einem Alkalimetallalkoxid X, wie Natrium- oder Kaliumalkoxid, mit einem entsprechenden Alkohol IX in an sich bekannter Art und Weise bei Temperaturen zwischen 20 °C und der Siedetemperatur des gewählten Alkohols IX.

Schema 5:



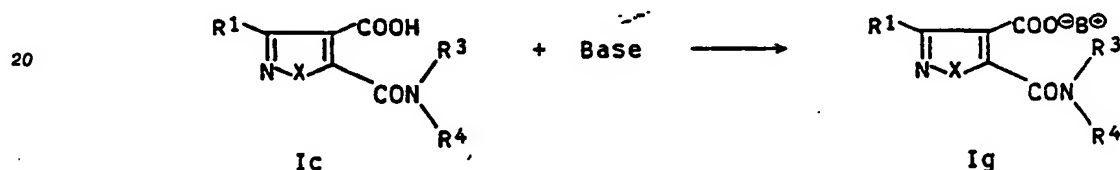
45 6. Verbindungen der Formel Ig, in der R² für COOR⁵ steht, wobei R⁵ ein salzbildendes Kation wie z.B. Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium bedeutet, werden durch Umsetzung einer substituierten Isoxazol- oder Isothiazol-4-carbonsäure Ic mit einem Äquivalent des salzbildenden Kations erhalten. Handelt es sich dabei um ein anorganisches Kation wie z.B. Natrium, Kalium oder Calcium, löst bzw. suspendiert man zweckmäßigerweise die Säure Ic in Wasser oder einem niederen Alkohol oder einer Mischung derselben und gibt ein Äquivalent des salzbildenden Kations zu. Das salzbildende Kation kann z.B. in Form seines Hydroxids, Carbonats oder Bicarbonats, vorzugsweise in Form seines Hydroxids, eingesetzt werden. Die Reaktion ist im allgemeinen nach wenigen Minuten beendet und kann wie üblich z.B. durch Ausfällen und Absaugen oder durch Einengen der Lösung aufgearbeitet werden. Zur Herstellung von Verbindungen Ig, bei denen B⁹ für Ammonium oder organisches Ammonium steht, löst bzw. suspendiert man die Säure Ic in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, und behandelt die Mischung mit einem Äquivalent Ammoniak, einem Amin oder einem Tetraalkylammoniumhydroxid.

Unter den Aminen, welche eingesetzt werden können, sollen die folgenden erwähnt werden: Methyla-

min, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, sek.-Butylamin, n-Amylamin, Isoamylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methylethylamin, Methylisopropylamin, Methylhexylamin, Methylnonylamin, Methylpentadecylamin, Methyloctadecylamin, 5 Ethylbutylamin, Ethylheptylamin, Ethyloctylamin, Hexylheptylamin, Hexyloctylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-amylamin, Diisoamylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Tri-
 10 sek.-butylamin, Tri-n-amylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, Isopropanolamin, Diethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propylendiamin, Talgamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin.

Bei den Tetraalkylammoniumhydroxiden können z.B. Tetramethyl-, Tetraethyl- oder Trimethylbenzylammoniumhydroxid eingesetzt werden. In der Regel fällt das Ammoniumsalz oder organische Ammoniumsalz aus der Lösung aus und kann nach üblichen Methoden isoliert werden. Alternativ kann das Salz der Formel 15 Ig auch durch Einengen des Lösungsmittels erhalten werden.

Schema 6:

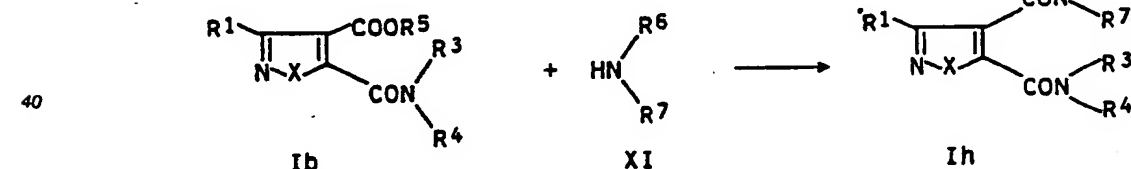


25

7. Ein anderes Verfahren führt zu Verbindungen Ih, in der $R^2 \text{ CONR}^6\text{R}^7$ bedeutet. Es besteht in der Umsetzung eines Esters Ib mit einem primären oder sekundären Amin XI. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß man einen Ester Ib mit der 1- bis 50-fach molaren Menge Amin XI, gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur 30 des Amins oder des organischen Lösungsmittels umsetzt. Als Ester Ib sind Niederalkylester, besonders die Methyl- und Ethylester bevorzugt. Die Reaktionsprodukte Ih können auf übliche Art und Weise, wie z.B. durch Absaugen oder Einengen der Lösung isoliert werden und gegebenenfalls durch Umkristallisation oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

35

Schema 7:

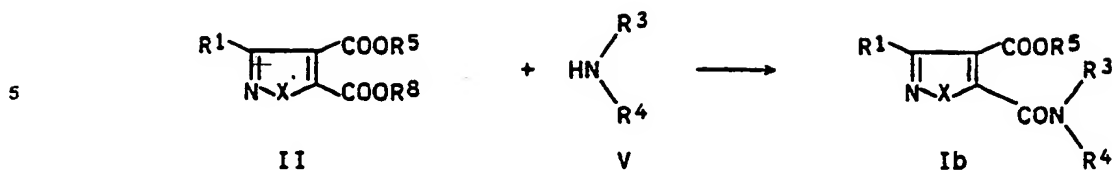


45 8. Ein weiteres Verfahren zur Synthese der Verbindungen Ib besteht in der Umsetzung eines Isoxazol- oder Isothiazol-4,5-dicarbonsäuredialkylesters II mit einem Amin V.

Als Dialkylester II kommen insbesondere Niedrigalkylester, vorzugsweise Dimethylester oder Diethylester, in Betracht. Die Reaktion wird so durchgeführt, daß man einen Dicarbonsäuredialkylester II bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C in einem organischen Lösungsmittel wie z.B. einem Alkohol wie etwa Methanol oder Ethanol mit ungefähr einem Äquivalent eines 50 primären oder sekundären Amins V behandelt. Nach erfolgter Umsetzung wird abgekühlt und abgesaugt oder eingeeengt. Das erhaltene Produkt der Formel Ib kann mit üblichen Standardmethoden, wie Umkristallisation oder Chromatographie, weiter gereinigt werden.

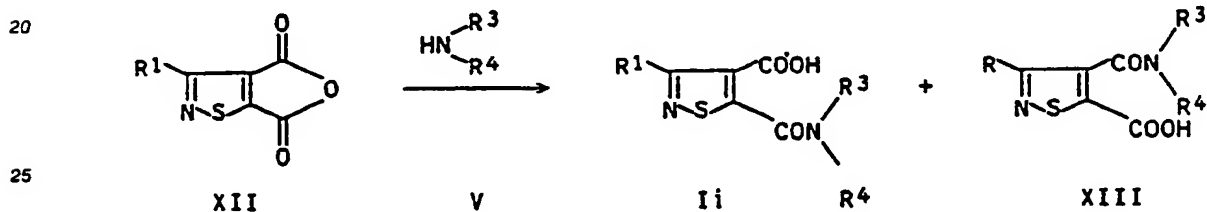
55

Schema 8:



10 9. Verbindungen der Formel II können durch Umsetzung eines substituierten Isothiazol-4,5-dicarbonsäureanhydrids XII mit einem Amin V erhalten werden. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise so durchgeführt, daß man das Anhydrid XII in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Ether oder halogenierten Kohlenwasserstoff, vorlegt und etwa molare Mengen einesamins V, gegebenenfalls ebenfalls gelöst in einem inerten Lösungsmittel, zutropft. Nach beendeter Reaktion wird das Reaktionsprodukt abgesaugt oder durch Einengen des verwendeten Lösungsmittels isoliert. In manchen Fällen können bei diesem Verfahren die isomeren Amide XIII entstehen, wobei im allgemeinen die Amide II die bevorzugten sind.

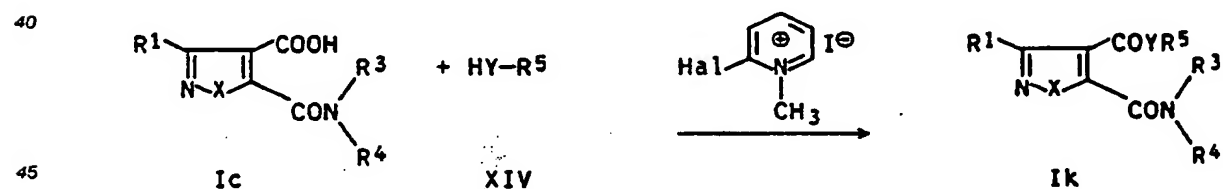
Schema 9:



30 Die für dieses Verfahren als Ausgangsmaterial benötigten Isothiazol-4,5-dicarbonsäureanhydride XII sind literaturbekannt (J. Chem. Soc. 1959, 3061) oder können nach allgemein literaturbekannten Methoden synthetisiert werden.

10. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel Ik besteht in der Umsetzung einer Säure Ic mit einem Alkohol bzw. Thiol XIV in Anwesenheit von 1-Methyl-2-halogenpyridiniumiodiden bei einer Temperatur zwischen 20 und 80 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 40 °C. Die Reaktion wird in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, z.B. Dichlormethan oder Toluol, durchgeführt. Das Verfahren ist im Prinzip literaturbekannt (Chem. Lett., 1045 (1975); ibid., 13 (1976); ibid., 49/1976)).

Schema 10:

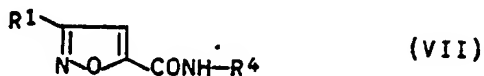


50 Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Vorprodukte für die Synthese der Verbindungen I bzw. Ia:

Beispiel a

55 Zu 10,0 g 3-Ethyl-isoxazol-5-carbonsäurechlorid in 150 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 11,7 g Anilin zutropft. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach, versetzt mit Wasser und konz. Salzsäure und trennt die organische Phase ab. Nach Waschen der organischen Phase mit Natriumbicarbonatlösung und Einengen erhält man 11,8 g 3-Ethyl-isoxazol-5-carbonsäureanilid als farblose Kristalle vom Fp. 122-124 °C.

Auf analoge Weise können beispielsweise die Isoxazol-5-carbonsäureamide VII synthetisiert werden:



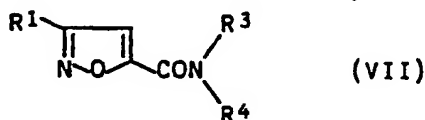
5

	R ¹	R ⁴	Fp [°C]
10	H	i-C ₃ H ₇	
	H	tert.-C ₄ H ₉	103-106
	H	cyclo-C ₃ H ₅	
	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	
15	H	C ₆ H ₅	
	CH ₃	H	167-171
	CH ₃	i-C ₃ H ₇	92- 93
	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	55- 60
20	CH ₃	1-Ethylcyclohexyl	öl
	CH ₃	4-Methyl-tetrahydro- pyran-4-yl	63- 65
	CH ₃	C ₆ H ₅	145-147
25	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	216-219
	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	146-148
	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	85- 87
	C ₂ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	67- 70
30	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	170-173
	C ₂ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	121-122
	i-C ₃ H ₇	H	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	69- 73
35	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	69- 72
	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	79- 80
	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	122-125
	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	67- 68
40	i-C ₃ H ₇	sec.-C ₄ H ₉	133-135
	i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	85- 86
	i-C ₃ H ₇	tert.-C ₄ H ₉	116-118
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	118-120
45	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	33- 34
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	65- 66
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ SCH ₃	42
	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	
50	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	34- 36
	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	öl
	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	öl
	i-C ₃ H ₇	cyclo-C ₃ H ₅	88- 90
55	i-C ₃ H ₇	cyclo-C ₆ H ₁₁	152-154

	R1	R4	Fp [°C]
	i-C ₃ H ₇	1-Methyl-cyclohexyl	
5	i-C ₃ H ₇	1-Ethylcyclohexyl	50- 51
	i-C ₃ H ₇	4-Methyl-tetrahydro- pyran-4-yl	94- 96
	i-C ₃ H ₇	4-Ethyl-tetrahydro- pyran-4-yl	50- 51
10	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ -cycloC ₆ H ₁₁	83
	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ CH=CH ₂	65- 66
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	99-106
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ C≡CH	85- 86
15	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -C ₆ H ₅	79- 81
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	
	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	87- 89
	i-C ₃ H ₇	-C ₆ H ₅	106-108
20	i-C ₃ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	176-178
	i-C ₃ H ₇	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	74- 78
	tert.-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	120-122
	tert.-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	129-133
25	tert.-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	121-122
	tert.-C ₄ H ₉	4-Cl-C ₆ H ₄	158-161
	tert.-C ₄ H ₉	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	104-108
	cyclo-C ₆ H ₁₁	i-C ₃ H ₇	139-140
30	cyclo-C ₆ H ₁₁	tert.-C ₄ H ₉	121-122
	cyclo-C ₆ H ₁₁	cyclo-C ₃ H ₅	144-146
	cyclo-C ₆ H ₁₁	cyclo-C ₆ H ₁₁	
	cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	180-181
35	Tetrahydropyran-3-yl	i-C ₃ H ₇	102-104
	Tetrahydropyran-3-yl	tert.-C ₄ H ₉	110-114
	Tetrahydropyran-3-yl	cyclo-C ₃ H ₅	108-110
	Tetrahydropyran-3-yl	cyclo-C ₆ H ₁₁	
40	Tetrahydropyran-3-yl	C ₆ H ₅	149-151
	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	
	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
	C ₆ H ₅	cyclo-C ₃ H ₅	
45	C ₆ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁	
	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
	4-Cl-C ₆ H ₄	i-C ₃ H ₇	166-171
	4-Cl-C ₆ H ₄	tert.-C ₄ H ₉	128-132
	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	229-232
50	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	
	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	163-165
	cyclo-C ₃ H ₅	i-C ₃ H ₇	114-117
	cyclo-C ₃ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	106-107
55	cyclo-C ₃ H ₅	C ₆ H ₅	180-186

	R1	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
	i-C ₃ H ₇	cyclo-C ₅ H ₉	119-121
5	i-C ₃ H ₇	Tetrahydrofur-3-yl	75- 78
	i-C ₃ H ₇	Thiazol-2-yl	165-168
	i-C ₃ H ₇	5-Methyl-thiazol-2-yl	149-153
	i-C ₃ H ₇	5-Ethyl-thiazol-2-yl	157-163
10	i-C ₃ H ₇	5-n-Propyl-thiazol-2-yl	140-145
	i-C ₃ H ₇	CH(CH ₃)CH ₂ CN	88- 92
	i-C ₃ H ₇	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ CN	95- 97
	i-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	33- 35
15	i-C ₃ H ₇	Pyrid-2-yl	104-106
	i-C ₃ H ₇	Pyrid-3-yl	150-152
	i-C ₃ H ₇	Pyrid-4-yl	185-187
	i-C ₃ H ₇	Pyrimid-2-yl	94- 99
20	n-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	108-110
	n-C ₃ H ₇	cyclo-C ₃ H ₅	104-106
	n-C ₃ H ₇	tert.-C ₄ H ₉	85- 86
	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	118-119
25	n-C ₃ H ₇	cyclo-C ₆ H ₁₁	136-137
	s-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	150-152
	s-C ₄ H ₉	cyclo-C ₃ H ₅	107-111
	s-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	138-142
30	s-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	99-101
	i-C ₃ H ₇	N(CH ₃) ₂	131-133
	CH ₃	N(CH ₃) ₂	111-113
	CH ₃	Morpholino	190-192
35	CH ₃	Piperidino	158-161
	CH ₃	CH ₃	146-148
	i-C ₃ H ₇	Piperidino	133-135
	i-C ₃ H ₇	Morpholino	178-179
40	CH ₃	C ₂ H ₅	97- 99
	neo-C ₅ H ₁₁	CH ₃	128-130
	neo-C ₅ H ₁₁	i-C ₃ H ₇	85- 88
	neo-C ₅ H ₁₁	cyclo-C ₃ H ₅	109-112
45	neo-C ₅ H ₁₁	tert.-C ₄ H ₉	97- 99
	neo-C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	137-140
	n-C ₄ H ₉	CH ₃	74- 76
	n-C ₄ H ₉	i-C ₃ H ₇	97-100
50	n-C ₄ H ₉	cyclo-C ₃ H ₅	82- 86
	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	60-64
	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	118-120
	cyclo-C ₅ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	114-115
55	cyclo-C ₅ H ₉	CH ₃	88- 89

	R ¹	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	cyclo-C ₅ H ₉	cyclo-C ₃ H ₅	108-109
	cyclo-C ₅ H ₉	C ₆ H ₅	146-148
	n-C ₄ H ₉	OCH ₃	62- 66
10	CH ₃ -O-CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	50- 55
	CH ₃ -O-CH ₂	cyclo-C ₃ H ₅	55- 60
	2-Methoxyphenyl	tert.-C ₄ H ₉	119-120
	2-Methoxyphenyl	cyclo-C ₃ H ₅	160-163
15	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -cyclo-C ₃ H ₅	77- 80
	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -cyclo-C ₃ H ₅	102-105
	CH ₃ O-CH(CH ₃)-	tert.-C ₄ H ₉	76- 79
	cyclo-C ₃ H ₅	cyclo-C ₅ H ₉	148-149
20	2,6-Difluorphenyl	tert.-C ₄ H ₉	118-122
	2,6-Difluorphenyl	cyclo-C ₃ H ₅	128-132
	CH ₃	cyclo-C ₄ H ₇	114-115
	i-C ₃ H ₇	cyclo-C ₄ H ₇	84- 85
25	CH ₃ O	tert.-C ₄ H ₉	65- 68



	R ¹	R ³	R ⁴	Fp [°C]
35	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	
	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	81

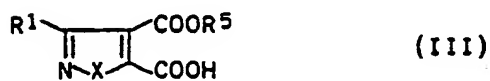
Beispiel b

45 Zu 18,9 g Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser werden bei Raumtemperatur 65 g 3-Methyl-isoxazol-4,5-dicarbonsäurediethylester gelöst in 100 ml Ethanol zugetropft. Nach 16 Stunden wird auf 300 ml Wasser gegossen, mit Ether extrahiert und die wäßrige Phase mit konz. Salzsäure eingesäuert. Man extrahiert mit Dichlormethan und erhält nach dem Einengen 3-Methyl-4-ethoxycarbonyl-isoxazol-5-carbonsäure als farblose Kristalle vom Fp. 54-58° C.

Beispiel c

55 Zu 85,5 g 3-Ethyl-isothiazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester in 300 ml Methanol wird unter Eiskühlung eine Lösung aus 14,9 g NaOH in 120 ml Wasser und 150 ml Methanol zugetropft. Nach 2 Stunden wird eingeeengt, zum Rückstand 1,5 l Wasser zugegeben, nachgerührt und mit Ether extrahiert. Die wäßrige Phase säuert man mit konz. Salzsäure an und schüttelt mit Dichlormethan aus. Einengen der organischen Phasen liefert 76,4 g 3-Ethyl-4-methoxycarbonyl-isothiazol-5-carbonsäure vom Fp. 43-45° C.

Analog Beispielen b und c können beispielsweise die Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäuren III synthetisiert werden:



	R ¹	R ⁵	X	Fp [°C]
	H	CH ₃	O	
	H	C ₂ H ₅	O	
15	H	CH ₃	S	
	H	C ₂ H ₅	S	
	CH ₃	CH ₃	O	
	CH ₃	CH ₃	S	75- 81
20	CH ₃	C ₂ H ₅	S	
	C ₂ H ₅	CH ₃	O	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	S	
25	n-C ₃ H ₇	CH ₃	O	
	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	O	
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	S	
	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	S	
30	i-C ₃ H ₇	CH ₃	O	
	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	O	
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	S	81
	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	S	
35	s-C ₄ H ₉	CH ₃	O	
	s-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	O	
	s-C ₄ H ₉	CH ₃	S	
	s-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	S	
40	tert.-C ₄ H ₉	CH ₃	O	
	tert.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	O	
	tert.-C ₄ H ₉	CH ₃	S	
	tert.-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	S	

	R ¹	R ⁵	X	Fp [°C]
	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	O	
	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	O	
5	cyclo-C ₃ H ₅	CH ₃	S	
	cyclo-C ₃ H ₅	C ₂ H ₅	S	
	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	O	
	cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	O	
10	cyclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	S	
	cyclo-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	S	
	Tetrahydropyran-3-yl	CH ₃	O	
15	Tetrahydropyran-3-yl	C ₂ H ₅	O	
	Tetrahydropyran-3-yl	CH ₃	S	
20	Tetrahydropyran-3-yl	C ₂ H ₅	S	
	C ₆ H ₅	CH ₃	O	
	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	O	
25	C ₆ H ₅	CH ₃	S	139-141
	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	S	

30

Herstellungsbeispiele für Verbindungen I bzw. Ia

Beispiel 1

35

Zu 10 g 3-Methyl-isoxazol-4,5-dicarbon säurediethylester gelöst in 100 ml Methanol werden 2,9 g Isopropylamin zugetropft und anschließend zum Rückfluß erhitzt. Nach 7 Stunden wird eingeeengt und das verbleibende Öl an Kieselgel chromatographiert (Toluol : Aceton = 9 : 1). Man erhält 5-iso-Propylaminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazol-carbonsäuremethylester als farblose Kristalle vom Fp. 64-66 °C (Verbindung Nr. 1005)

40

Beispiel 2

45

2,6 g Ester aus Beispiel 1 und 0,8 g Kaliumhydroxid werden in 20 ml Wasser und 20 ml Ethanol 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt, mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Nach dem Einengen erhält man 1,8 g 5-iso-Propylaminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazolcarbonsäure, farblose Kristalle vom Fp. 86-92 °C (Verbindung Nr. 1004)

50

Beispiel 3

55

Zu 9,0 g Anilid aus Beispiel a, gelöst in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran, werden bei -70 °C 70 ml n-Butyllithium (1,6 molar in n-Hexan) zugetropft. Man rührt eine halbe Stunde nach und gießt das Reaktionsgemisch auf 500 g festes Kohlendioxid. Nach Stehen über Nacht wird eingeeengt und der Rückstand zwischen H₂O, Natronlauge und Essigsäureethylester verteilt. Durch Einengen der Essigsäureethylesterphase lassen sich 2,0 g Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Durch Ansäuern der wäßrigen Phase mit konz.

Salzsäure und Absaugen erhält man 8,30 g 5-Anilincarbonyl-3-ethyl-4-isoxazolcarbonsäure, farblose Kristalle vom Fp. 150-152 °C (Verbindung Nr. 1015)

5 Beispiel 4

5,0 g 5-tert.-Butylaminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazolcarbonsäure werden in 200 ml Methanol gelöst und 5 ml konz. H₂SO₄ zugegeben. Nach 2 Tagen wird eingeeengt, der Rückstand zwischen Essigsäureethylester und Wasser verteilt und die organische Phase eingeeengt. Man erhält 4,0 g 5-tert.-Butylaminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazolcarbonsäuremethylester als farbloses Öl (Verbindung Nr. 1007).
 10 H-NMR (CDCl₃): δ = 1,48 (s;9H), 2,50(s;3H), 3,99(s;1H), 9,42 (bs;1H,NH).

Beispiel 5

15

a) 3-Ethyl-4-methoxycarbonyl-isothiazol-5-carbonsäurechlorid

73 g Carbonsäure aus Beispiel c und 80 g Thionylchlorid werden in 200 ml Toluol in Gegenwart von etwas Dimethylformamid bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Rückfluß erhitzt. Das nach dem Einengen in quantitativer Ausbeute verbleibende rohe Carbonsäurechlorid wird direkt weiter umgesetzt.

b) 5-iso-Propylaminocarbonyl-3-ethyl-isothiazol-4-carbonsäuremethylester

25

Zu 16,5 g rohem Säurechlorid aus a) in 200 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 8,4 g iso-Propylamin langsam zugetropft. Man rührt über Nacht nach, hydrolysiert mit 150 ml Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach Waschen der organischen Phase mit Bicarbonatlösung, verdünnter Salzsäure und Wasser wird eingeeengt. Man erhält 16,2 g 5-iso-Propylaminocarbonyl-3-ethyl-isothiazol-4-carbonsäuremethylester vom Fp. 55-56 °C (Verbindung Nr. 3007).

Beispiel 6

35 Zu 11 g Ester aus Beispiel 5 in 50 ml Ethanol werden 2,8 g KOH in 30 ml Wasser zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Man verdünnt mit 150 ml Wasser, extrahiert mit Ether und säuert die wäßrige Phase mit konz. Salzsäure an. Ausschütteln mit Dichlormethan und Einengen liefert 10 g 5-iso-Propylaminocarbonyl-3-ethyl-isothiazol-4-carbonsäure vom Fp. 138-140 °C (Verbindung Nr. 3006).

40

Beispiel 7

4,0 g 5-tert.-Butylaminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazolcarbonsäuremethylester und 50 ml konz. Ammoniak werden 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit Dichlormethan extrahiert und eingeeengt. Man erhält 5-tert.-Butylaminocarbonyl-3-methyl-4-isoxazol-carbonamid als farblose Kristalle vom Fp. 155-158 °C (Verbindung Nr. 1).

Beispiel 8

50

Zu 8 g 3-Methyl-isoxazol-5-carbonsäure-tert.-butylamid in 150 ml Tetrahydrofuran werden bei -78 °C 56 ml Butyllithium (1,6 molar in n-Hexan) zugetropft. Man rührt 1 Stunde nach und tropft dann langsam 22 ml Dimethylformamid zu. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen, hydrolysiert mit Wasser, neutralisiert mit konzentrierter Salzsäure und extrahiert mit Ether. Das nach dem Einengen verbleibende Öl wird an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester chromatographiert. Man erhält als erste Fraktion 4-Formyl-3-methylisoxazol-5-carbonsäure-tert.-butylamid, hellgelbe Kristalle vom Fp. 36-38 °C (Verbindung Nr. 2).

Beispiel 9

a) 3-Methyl-4-ethoxycarbonyl-isoxazol-5-carbonsäurechlorid

13,3 g Carbonsäure aus Beispiel b und 20 ml Thionylchlorid werden in Gegenwart von etwas Dimethylformamid bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Rückfluß erhitzt. Das nach dem Einengen in quantitativer Ausbeute verbleibende rohe Carbonsäurechlorid wird direkt weiter umgesetzt.

b) Zu 5 g rohem Säurechlorid aus a) in 100 g Dichlormethan werden unter Eiskühlung 3,4 g Diethylamin langsam zugetropft. Man rührt über Nacht nach, hydrolysiert mit Wasser und trennt die organische Phase ab. Nach Waschen der organischen Phase mit Bicarbonat wird eingeeengt. Man erhält 5,0 g 5-Diethylaminocarbonyl-3-methyl-isoxazol-4-carbonsäureethylester als braunes Öl (Verbindung Nr. 3).
H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15(t;3H), 1.27 und 1.31(2t;6H), 2.50(s;3H), 3.17(q;2H), 3.58(q;2H), 4.28(q;2H).

Beispiel 10

5,0 g Ester aus Beispiel 9 und 1,4 g Kaliumhydroxid werden in 10 ml Wasser und 20 ml Ethanol bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit Wasser und extrahiert mit Dichlormethan. Anschließend wird die wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert, mit Dichlormethan extrahiert und eingeeengt. Man erhält 3,0 g 5-Diethylaminocarbonyl-3-methyl-isoxazol-4-carbonsäure als helles Öl (Verbindung Nr. 4).

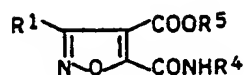
H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 und 1.32(2t;6H), 2.60(s;3H), 3.59 und 3.62(2q;4H), 10.50(bs;1H,COOH).

Beispiel 11

Zu einer gerührten Suspension von 4,1 g 1-Methyl-2-chlor-pyridiniumiodid in 40 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemperatur ein Gemisch aus 1,2 g 2-Methyl-propan-2-thiol, 3,0 g 5-tert.-Butylaminocarbonyl-3-methyl-isoxazol-4-carbonsäure und 5,9 g Tri-n-butylamin in 20 ml Dichlormethan. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß, zieht das Solvents im Vakuum ab und reinigt das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Kieselgel. Man erhält 2,1 g 5-tert.-Butylaminocarbonyl-3-methyl-isoxazol-4-carbonsäure-tert.-butylthioester als gelbes Öl (Verbindung Nr. 2003).

Analog den Beispielen 1 bis 10 können beispielsweise die in den folgenden Tabellen 1 bis 3 angeführten Verbindungen hergestellt werden.

Tabelle 1



5

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
1001	H	H	i-C ₃ H ₇	
10	1002	H	tert.-C ₄ H ₉	81 1.55(s;9H), 7.50 (bs; 1H, NH), 8.78(s;1H)
	1003	CH ₃	H	266-268
15	1004	CH ₃	i-C ₃ H ₇	86- 92
	1005	CH ₃	i-C ₃ H ₇	64- 66
	1006	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	92- 94
	1007	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
20	1008	CH ₃	1-Ethylcyclohexyl	119-121
	1009	CH ₃	4-Methyltetrahydro- pyran-4-yl	80- 87
	1010	CH ₃	C ₆ H ₅	204-210
25	1011	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	233-237
	1012	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	188-191
	1013	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	63- 66
	1014	C ₂ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	53- 58
	1015	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	150-152
30	1016	C ₂ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	193-196
	1017	C ₂ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	160-162
	1018	i-C ₃ H ₇	H	
	1019	i-C ₃ H ₇	CH ₃	147-148
35	1020	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	100-101
	1021	i-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	85- 86
	1022	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	98- 99
	1023	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	96- 97
40	1024	i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	112-114
	1025	i-C ₃ H ₇	sec-C ₄ H ₉	81 1.00(t;3H), 1.32(d;3H), 1.37(d;6H), 1.64(quint; 2H), 3.78(sept; 1H), 4.15 (m;1H), 7.00 (bs;1H,NH)
45				

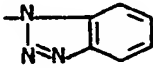
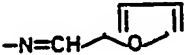
Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]	
5	1026	i-C ₃ H ₇	H	tert.-C ₄ H ₉	94- 98
	1027	i-C ₃ H ₇	H	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	44- 46
	1028	i-C ₃ H ₇	H	C(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	52- 53
	1029	i-C ₃ H ₇	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	89-91
	1030	i-C ₃ H ₇	H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ SCH ₃	δl 1.35(d;3H), 1.56(s;6H), 2.18(s;3H), 2.99(s;2H), 3.77(sept;1H), 7.30(bs;1H, NH)
10					
15	1031	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH ₂ SCH ₃	
	1032	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	116-118
	1033	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	69- 71
	1034	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	
20	1035	i-C ₃ H ₇	H	cyclo-C ₃ H ₅	74- 76
	1036	i-C ₃ H ₇	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	112-114
	1037	i-C ₃ H ₇	H	1-Ethylcyclohexyl	89- 90
	1038	i-C ₃ H ₇	H	4-Methyltetrahydro- pyran-4-yl	129-130
25	1039	i-C ₃ H ₇	H	1-C(CH ₃) ₂ -cycloC ₆ H ₁₁	144-146
	1040	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ CH=CH ₂	92- 94
	1041	i-C ₃ H ₇	H	C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	δl; 1.35(d;6H), 1.62(s;6H), 3.78(sept;1H), 5.20(d;1H), 5.25(d;1H), 6.10(dd;1H), 7.10(bs;1H, NH)
30					
35	1042	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C ₆ H ₅	δl 1.30(d;6H), 3.74(sept;1H), 4.70(d;2H), 7.35(bs;5H), 7.85(bt;1H, NH)
40					
45	1043	i-C ₃ H ₇	H	C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	
	1044	i-C ₃ H ₇	H	CH ₂ C(CH ₃) ₃	76
	1045	i-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	138-140
	1046	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl-C ₆ H ₄	170-173
	1047	i-C ₃ H ₇	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	127
	1048	tert.-C ₄ H ₉	H	i-C ₃ H ₇	84- 85
50	1049	tert.-C ₄ H ₉	H	tert.-C ₄ H ₉	129-133

55

	Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	1050	tert.-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	132-137
	1051	tert.-C ₄ H ₉	H	4-Cl-C ₆ H ₄	188-191
	1052	tert.-C ₄ H ₉	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	160-162
10	1053	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	i-C ₃ H ₇	116-118
	1054	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	tert.-C ₄ H ₉	158-159
	1055	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	cyclo-C ₃ H ₅	142-143
	1056	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	
15	1057	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	198-199
	1058	4-Cl-C ₆ H ₄	H	i-C ₃ H ₇	165-168
	1059	4-Cl-C ₆ H ₄	H	tert.-C ₄ H ₉	165-168
	1060	4-Cl-C ₆ H ₄	H	C ₆ H ₅	220
20	1061	4-Cl-C ₆ H ₄	H	4-Cl-C ₆ H ₄	
	1062	4-Cl-C ₆ H ₄	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	209-211
	1063	i-C ₃ H ₇	Succinimido	cyclo-C ₃ H ₅	108-109
	1064	CH ₃	H	C(CH ₃) ₂ C≡CH	80- 87
	1065	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂ C≡CH	82- 86
25	1066	CH ₃	Na [⊕]	tert.-C ₄ H ₉	220
	1067	CH ₃	K [⊕]	tert.-C ₄ H ₉	288
	1068	CH ₃	H ₃ N [⊕] CH(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	184-187
	1069	CH ₃	H ₃ N [⊕] -CH ₂ CH ₂ OH	tert.-C ₄ H ₉	124-126
30	1070	C ₂ H ₅	Na [⊕]	tert.-C ₄ H ₉	150
	1071	C ₂ H ₅	K [⊕]	tert.-C ₄ H ₉	220
	1072	C ₂ H ₅	H ₃ N [⊕] -CH(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	170-172
	1073	C ₂ H ₅	H ₃ N [⊕] -CH ₂ CH ₂ OH	tert.-C ₄ H ₉	105-108
35	1074	C ₂ H ₅	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	163-165
	1075	C ₂ H ₅	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	68- 70
	1076	C ₂ H ₅	CH ₂ C≡CH	tert.-C ₄ H ₉	δ1 1.35(t;3H), 1.48(s;9H), 2.63(t;1H), 2.96; 4.98 (d;2H), 8.95(bs; 1H, NH)
40					
45	1077	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	74- 76
	1078	cyclo-C ₃ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	78- 80
	1079	cyclo-C ₃ H ₅	H	tert.-C ₄ H ₉	87- 88
	1080	cyclo-C ₃ H ₅	H	C ₆ H ₅	162-163
50	1081	cyclo-C ₆ H ₁₁	Succinimido	i-C ₃ H ₇	126-127
	1082	cyclo-C ₆ H ₁₁	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	172-174
	1083	cyclo-C ₆ H ₁₁	Succinimido	C ₆ H ₅	176-177
55	1084	Tetrahydro- pyran-3-yl	H	i-C ₃ H ₇	157-160

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5				
1085	Tetrahydro- pyran-3-yl	H	tert.-C ₄ H ₉	91- 95
1086	Tetrahydro- pyran-3-yl	H	cyclo-C ₃ H ₅	158-160
10				
1087	Tetrahydro- pyran-3-yl	H	C ₆ H ₅	152-157
1088	CH ₃	Pyrid-3-yl- methyl	tert.-C ₄ H ₉	
15				
1089	CH ₃	Thien-2-yl- methyl	tert.-C ₄ H ₉	
1090	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
20				
1091	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -N [⊕] (CH ₃) ₃ I [⊖]	tert.-C ₄ H ₉	
1092	CH ₃	-CH ₂ -CF ₃	tert.-C ₄ H ₉	
1093	CH ₃	-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	
25				
1094	CH ₃	-CH ₂ C(Cl)=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1095	CH ₃	-CH ₂ -C≡C-CH ₂ OH	tert.-C ₄ H ₉	
1096	CH ₃	-CH ₂ -CH-O-CH ₃ X CH ₂ -O-CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
30				
1097	CH ₃	-CH ₂ -CH-OH CH ₂ -OH	tert.-C ₄ H ₉	
1098	CH ₃	-CH ₂ -CH-O- CH ₂ -O-C=O	tert.-C ₄ H ₉	
35				
1099	CH ₃	Phenethyl	tert.-C ₄ H ₉	
1100	CH ₃	-CH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
40				
1101	CH ₃	cyclo-C ₆ H ₁₁	tert.-C ₄ H ₉	
1102	CH ₃	-CH ₂ -OCH ₂ -C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
1103	CH ₃	Tetrahydro- pyran-2-yl	tert.-C ₄ H ₉	
45				
1104	CH ₃	Tetrahydro- fur-2-yl	tert.-C ₄ H ₉	
1105	CH ₃	(4-Brom-benzoyl)- methyl	tert.-C ₄ H ₉	
1106	CH ₃	(4-Methoxybenzoyl) methyl	tert.-C ₄ H ₉	
50				
1107	CH ₃	-CH(COOCH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	

55

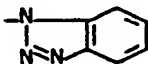

Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	1108	CH ₃	Phthalimidomethyl	tert.-C ₄ H ₉
	1109	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	tert.-C ₄ H ₉
	1110	CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉
	1111	CH ₃	-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉
10	1112	CH ₃	Fur-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
	1113	CH ₃	Tetrahydrofur-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
15	1114	CH ₃	Pyrid-2-ylmethyl	tert.-C ₄ H ₉
	1115	CH ₃	Pyrid-4-ylmethyl	tert.-C ₄ H ₉
	1116	CH ₃	Piperidino	tert.-C ₄ H ₉
	1117	CH ₃	Phthalimido	tert.-C ₄ H ₉
20	1118	CH ₃		tert.-C ₄ H ₉
	1119	CH ₃	-N=CH-C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉
25	1120	CH ₃		tert.-C ₄ H ₉
	1121	CH ₃	-CH(CH ₃)CH(OCH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉
30	1122	CH ₃	-CH ₂ -CON(C ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉
	1123	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉
	1124	C ₂ H ₅	cyclo-C ₆ H ₁₁	tert.-C ₄ H ₉
	1125	C ₂ H ₅	-CH ₂ -OCH ₂ -C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉
35	1126	C ₂ H ₅	Tetrahydro-pyran-2-yl	tert.-C ₄ H ₉
	1127	C ₂ H ₅	Tetrahydro-fur-2-yl	tert.-C ₄ H ₉
	1128	C ₂ H ₅	(4-Brom-benzoyl)-methyl	tert.-C ₄ H ₉
40	1129	C ₂ H ₅	(4-Methoxybenzoyl)-methyl	tert.-C ₄ H ₉
	1130	C ₂ H ₅	-CH(COOCH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉
45				
50				
55				

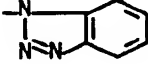

Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	1131	C ₂ H ₅	Phthalimidomethyl	tert.-C ₄ H ₉
	1132	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	tert.-C ₄ H ₉
	1133	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉
	1134	C ₂ H ₅	-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉
10	1135	C ₂ H ₅	Fur-2-ylmethyl	tert.-C ₄ H ₉
	1136	C ₂ H ₅	Tetrahydrofur-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
	1137	C ₂ H ₅	Pyrid-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
15	1138	C ₂ H ₅	Pyrid-4-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
	1139	C ₂ H ₅	Pyrid-3-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
	1140	C ₂ H ₅	Thien-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉
	1141	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉
20	1142	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH ₂ [⊕] N(CH ₃) ₃ [⊖] I	tert.-C ₄ H ₉
	1143	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CF ₃	tert.-C ₄ H ₉
	1144	C ₂ H ₅	-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉
25	1145	C ₂ H ₅	-CH ₂ -C(Cl)=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉
	1146	C ₂ H ₅	-CH ₂ -C≡C-CH ₂ OH	tert.-C ₄ H ₉
	1147	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH-O-CH ₃ CH ₂ -O-CH ₃	tert.-C ₄ H ₉
30	1148	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH-OH CH ₂ -OH	tert.-C ₄ H ₉
	1149	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CH-O- CH ₂ -O-C=O	tert.-C ₄ H ₉
35	1150	C ₂ H ₅	Phenethyl	tert.-C ₄ H ₉
	1151	C ₂ H ₅	-CH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	tert.-C ₄ H ₉
40	1152	C ₂ H ₅	Piperidino	tert.-C ₄ H ₉
	1153	C ₂ H ₅	Phthalimido	tert.-C ₄ H ₉

45

50

55

Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5				
1154	C ₂ H ₅		tert.-C ₄ H ₉	
1155	C ₂ H ₅	-N=CH-C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
10				
1156	C ₂ H ₅	-N=CH- 	tert.-C ₄ H ₉	
1157	C ₂ H ₅	-CH(CH ₃)CH(OCH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1158	C ₂ H ₅	-CH ₂ -CON(C ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
15				
1159	C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1160	i-C ₃ H ₇	cyclo-C ₆ H ₁₁	tert.-C ₄ H ₉	
1161	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -OCH ₂ -C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
1162	i-C ₃ H ₇	Tetrahydro- pyran-2-yl	tert.-C ₄ H ₉	
20				
1163	i-C ₃ H ₇	Tetrahydro- fur-2-yl	tert.-C ₄ H ₉	
1164	i-C ₃ H ₇	(4-Brom-benzoyl)- methyl	tert.-C ₄ H ₉	
25				
1165	i-C ₃ H ₇	(4-Methoxybenzoyl) methyl	tert.-C ₄ H ₉	
1166	i-C ₃ H ₇	-CH(COOCH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
30				
1167	i-C ₃ H ₇	Phthalimidomethyl	tert.-C ₄ H ₉	
1168	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃	tert.-C ₄ H ₉	64- 69
1169	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH ₂ -O-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1170	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
35				
1171	i-C ₃ H ₇	Fur-2-ylmethyl	tert.-C ₄ H ₉	
1172	i-C ₃ H ₇	Tetrahydrofur-2- yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉	
1173	i-C ₃ H ₇	Pyrid-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉	81; 1.30(s;6H) 1.44 (s;9H), 3.40 (sept;1H) 5.52 (s;2H) 7.20-8,64 (m;4H), 8.60 (bs;1H,NH)
40				
45				
1174	i-C ₃ H ₇	Pyrid-4-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉	
1175	i-C ₃ H ₇	Pyrid-3-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉	
1176	i-C ₃ H ₇	Thien-2-yl-methyl	tert.-C ₄ H ₉	
50				
1177	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1178	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH ₂ N [⊕] (CH ₃) ₃ I [⊖]	tert.-C ₄ H ₉	
1179	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CF ₃	tert.-C ₄ H ₉	
55				
1352	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	

5	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
	1353	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ C(Cl)=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	
	1354	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -C≡C-CH ₂ OH	tert.-C ₄ H ₉	
10	1355	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH-O-CH ₃ CH ₂ -O-CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	1356	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH-OH CH ₂ -OH	tert.-C ₄ H ₉	
15	1357	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH-O-C(=O) CH ₂ -O-	tert.-C ₄ H ₉	
	1180	i-C ₃ H ₇	Phenethyl	tert.-C ₄ H ₉	
20	1181	i-C ₃ H ₇	-CH(C ₆ H ₅)COOCH ₃	tert.-C ₄ H ₉	
	1182	i-C ₃ H ₇	Piperidino	tert.-C ₄ H ₉	
	1183	i-C ₃ H ₇	Phthalimido	tert.-C ₄ H ₉	
25	1184	i-C ₃ H ₇		tert.-C ₄ H ₉	
	1185	i-C ₃ H ₇	-N=CH-C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
30	1186	i-C ₃ H ₇	-N=CH- 	tert.-C ₄ H ₉	
	1187	i-C ₃ H ₇	-CH(CH ₃ CH)(OCH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
	1188	i-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CON(C ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	91- 93
35	1189	i-C ₃ H ₇	N(C ₂ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
	1190	CH ₃	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	108-109
	1191	CH ₃	Cyclohexanimino	tert.-C ₄ H ₉	91- 92
	1192	CH ₃	-N=C(cyclo-C ₃ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	50- 52
40	1193	CH ₃	H	-N(CH ₃) ₂	225-227
	1194	CH ₃	H	Piperidino	162-164
	1195	CH ₃	CH ₂ -C≡CH	tert.-C ₄ H ₉	90- 95
45	1197	CH ₃	2-NO ₂ -4-F-C ₆ H ₃	tert.-C ₄ H ₉	81; 1.44(s; 9H), 2.59(s; 3H), 7.24 und 8.30 (m; 3H), 8.16 (bs; 1H, NH)
50					
55					

Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
1198	CH ₃	3, 5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃	tert.-C ₄ H ₉	156-159
5 1199	-CH ₃	H	CH ₃	192-197
1200	CH ₃	H	-OC ₂ H ₅	145-148
1201	CH ₃	H	cyclo-C ₄ H ₇	141-142
1202	CH ₃	H	cyclo-C ₃ H ₅	135-137
10 1203	CH ₃	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	91- 93
1204	CH ₃	H	C ₂ H ₅	151-154
1205	CH ₃	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₄ H ₇	77- 79
1207	CH ₃	CH ₂ CO ₂ CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	88- 89
15 1208	C ₂ H ₅	Succinimido	i-C ₃ H ₇	132-136
1209	n-C ₃ H ₇	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	132-134
1210	n-C ₃ H ₇	H	tert.-C ₄ H ₉	82- 83
1211	n-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	66- 68
20 1212	n-C ₃ H ₇	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	126-129
1213	n-C ₃ H ₇	Succinimido	cyclo-C ₃ H ₅	104-106
1214	n-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	δ1 0.70(m;2H), 0.90(m;2H), 1.00(t;3H), 1.78(m;2H), 2.16 und 2.19 (2s;6H), 2.92 (t;2H), 3.00 (m;1H), 9.24 (bs;1H,NH)
25				
30				
1215	n-C ₃ H ₇	H	cyclo-C ₃ H ₅	104-106
1216	n-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	70- 71
35 1217	n-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	i-C ₃ H ₇	72- 73
1218	n-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₆ H ₁₁	110-111
1219	n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	165-166
1220	i-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	112-113
40				
1221	i-C ₃ H ₇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-N=C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	tert.-C ₄ H ₉	83- 86
45				
1222	i-C ₃ H ₇	Cyclohexanimino	tert.-C ₄ H ₉	91- 94
1223	i-C ₃ H ₇	-N=C(cyclo-C ₃ H ₅) ₂	tert.-C ₄ H ₉	70- 75
50				
1224	i-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	Tetrahydrofur-3-yl	104-106
1225	i-C ₃ H ₇	Succinimido	Tetrahydrofur-3-yl	160-162
55				

	Nr.	R ¹ —	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	1226	i-C ₃ H ₇	H	Tetrahydrofur-3-yl	δl 1.33(d;6H), 2.40(m;2H), 3.75(sept;1H), 4.00(m;4H), 4.75 (m;1H), 8.25 (d;1H,NH)
10					
15	1227	i-C ₃ H ₇	H	OC ₂ H ₅	134-135
	1228	i-C ₃ H ₇	Succinimido	OC ₂ H ₅	146-148
	1229	i-C ₃ H ₇	H	Thiazol-2-yl	195
20	1230	i-C ₃ H ₇	H	5-Methyl-thiazol- 2-yl	248
	1231	i-C ₃ H ₇	H	5-Ethyl-thiazol- 2-yl	228-230
25	1232	i-C ₃ H ₇	H	5-n-Propyl-thiazol- 2-yl	160-163
	1233	i-C ₃ H ₇	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	141-144
	1234	i-C ₃ H ₇	H	cyclo-C ₄ H ₇	95- 96
	1235	i-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₄ H ₇	100-101
30	1236	i-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	129-131
	1237	i-C ₃ H ₇	H	-N(CH ₃) ₂	163-165
	1238	i-C ₃ H ₇	H	Piperidino	167-168
	1239	i-C ₃ H ₇	H	Morpholino	177-179
35	1240	i-C ₃ H ₇	H	cyclo-C ₅ H ₉	62- 65
	1241	i-C ₃ H ₇	H	Cyclopropylmethyl	88- 90
	1242	i-C ₃ H ₇	H	s-C ₄ H ₉	δl;1.00(t;3H), 1.34(d;3H), 1.37(d;6H), 1.66(quint;2H), 3.78 (sept;1H), 4.17(m;1H), 7.04 (d, 1H, NH)
40					
45	1243	i-C ₃ H ₇	-N=C(CH ₃) ₂	s-C ₄ H ₉	δl;0.98 (t;3H), 1,26 (d, 3H), 1,39 (d, 6H) 1,64 (quint; 2H), 2,16 und 2,18 (2s; 6H) 3,44 (sept;1H), 4,10 (m, 1H), 8,54 (d, 1H, NH)
50					
55					

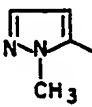
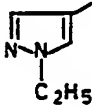
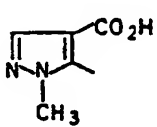
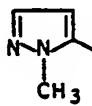

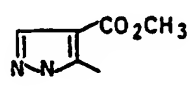




Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
1244	i-C ₃ H ₇	H	Gemisch aus 4-Methyl-5-carboxy- thiazol-2-yl und 4-Methyl-thiazol-2-yl	197
1245	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH=CH-C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	59- 63
1246	i-C ₃ H ₇	4-CO ₂ CH ₃ C ₆ H ₄	tert.-C ₄ H ₉	143-145
1247	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH ₂ -CN	tert.-C ₄ H ₉	67- 71
1248	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CCl ₃	tert.-C ₄ H ₉	72- 75
1249	i-C ₃ H ₇	4-NHCOCH ₃ -C ₆ H ₄	tert.-C ₄ H ₉	212-214
1250	i-C ₃ H ₇	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	tert.-C ₄ H ₉	140-141
1251	i-C ₃ H ₇	Cyclooctanimino	tert.-C ₄ H ₉	öl, 1,37(d,6H), 1,47(s;9H), 1,28-1,93 (m;10H), 2,54 (m;4H), 3,44 (sept,1H), 8,44 (bs;1H,NH)
1252	i-C ₃ H ₇	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	tert.-C ₄ H ₉	öl, 1,34(d;6H), 1,47 (s;9H), 3,39 (s;3H), 3,45 (sept;1H), 3,60 (m;4H), 3,84 und 4,50 (m;4H), 8,94 (bs;1H,NH)
1253	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	46- 48
1254	i-C ₃ H ₇	Pyrid-2-yl	tert.-C ₄ H ₉	155-163
1255	i-C ₃ H ₇	CH ₂ -CH ₂ -Cl	tert.-C ₄ H ₉	70- 72
1263	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	146-149
1264	n-C ₄ H ₉	H	i-C ₃ H ₇	60- 63
1265	n-C ₄ H ₉	H	cyclo-C ₃ H ₅	112-114
1266	n-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	145-150

Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]	
5	1267	n-C ₄ H ₉	H	tert.-C ₄ H ₉	52- 54
	1268	n-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	58- 62
	1269	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ CCl ₃	tert.-C ₄ H ₉	ö1 0,92 (t;3H), 1,43 (m,2H), 1,48(s;9H), 1,74(m;2H) 3,00(t;2H), 5,01(s;2H), 8,80(bs;1H;NH)
10					165-170
15	1270	n-C ₄ H ₉	2,6-Br ₂ -4-CN-C ₆ H ₂	tert.-C ₄ H ₉	ö1 0,92(t;3H), 1,41(m;2H), 1,46(s;9H), 1,66(m;2H), 2,89(t;2H), 4,88(d;2H), 5,40(m;2H), 6,01(m;1H), 9,19(bs;1H,NH)
	1271	n-C ₄ H ₉	-CH ₂ -CH=CH ₂	tert.-C ₄ H ₉	81- 86
20					65- 70
25	1272	n-C ₄ H ₉	2,4-Dichlorbenzyl	tert.-C ₄ H ₉	ö1 0,92 (t, 3H), 1,34(d, 3H), 1,39(d;6H), 1,76(m;2H), 3,65(m;1H), 4,32(m;1H), 7,08 (bs;1H,NH)
	1273	n-C ₄ H ₉	H	Cyclopropylmethyl	80 - 84
	1274	s-C ₄ H ₉	H	i-C ₃ H ₇	78- 85
30					ö1 0,70(m, ;2H), 0,90 (m;2H), 0,92 (t;3H), 1,34 (d;3H), 1,79 (m;2H), 2,14 und 2,18 (2s;6H), 2,97 (m;1H), 3,24 (m;1H), 8,80 (bs, 1H,NH)
35					
40	1275	s-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	i-C ₃ H ₇	
	1276	s-C ₄ H ₉	H	cyclo-C ₃ H ₇	
	1277	s-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	
45					
50					

	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	1278	s-C ₄ H ₉	Succinimido	cyclo-C ₃ H ₅	112-115
	1279	s-C ₄ H ₉	H	tert.-C ₄ H ₉	93- 95
10	1280	s-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	Öl 0,92 (t;3H), 1,34 (d;3H), 1,48 (s;9H), 1,80 (m;2H), 2,12 und 2,16 (2s;6H), 3,26 (m;1H), 8,29 (bs;1H,NH)
15					
	1281	s-C ₄ H ₉	H	C ₆ H ₅	117-120
20	1282	s-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	Öl, 0,93(t;3H), 1,36 (d;3H), 1,80 (m;2H), 2,14 und 2,18 (2s;6H), 3,28 (m;1H), 7,10-7,80(m;5H) 10,90(bs;1H),NH)
25					
	1283	tert.-C ₄ H ₉	Succinimido	i-C ₃ H ₇	137-140
30	1284	tert.-C ₄ H ₉	Succinimido	4-Cl-C ₆ H ₄	238-242
	1285	tert.-C ₄ H ₉	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	144-146
	1286	tert.-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	86- 90
	1287	tert.-C ₄ H ₉	H	cyclo-C ₃ H ₅	75- 77
35	1288	tert.-C ₄ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	93- 98
	1290	neo-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	130-133
	1291	neo-C ₅ H ₁₁	H	i-C ₃ H ₇	100-104
	1292	neo-C ₅ H ₁₁	H	cyclo-C ₃ H ₅	133-136
40	1293	neo-C ₅ H ₁₁	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	56- 62
	1294	neo-C ₅ H ₁₁	H	tert.-C ₄ H ₉	112-117
	1295	neo-C ₅ H ₁₁	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	107-111
	1296	neo-C ₅ H ₁₁	H	C ₆ H ₅	205-207
45	1297	cyclo-C ₃ H ₅	Succinimido	i-C ₃ H ₇	131-133
	1298	cyclo-C ₃ H ₅	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	167-168
	1299	cyclo-C ₃ H ₅	Succinimido	C ₆ H ₅	168-170
	1300	cyclo-C ₃ H ₅	H	cyclo-C ₃ H ₅	139-140
50	1301	cyclo-C ₃ H ₅	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	Öl 0,80 (m;8H), 2,02 und 2,04 (2s; 6H), 2,30 (m;1H), 2,86 (m;1H), 9,20 (d;1H,NH)
55					

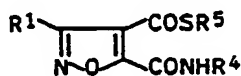
	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
5	1302	cyclo-C ₃ H ₅	-N=C(cyclo-C ₃ H ₅) ₂	cyclo-C ₃ H ₇	106-108
10	1303	cyclo-C ₃ H ₅	H	cyclo-C ₅ H ₉	106-109
	1304	cyclo-C ₃ H ₅	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₅ H ₉	125-127
	1305	cyclo-C ₅ H ₉	H	C ₆ H ₅	170-171
	1306	cyclo-C ₅ H ₉	H	cyclo-C ₃ H ₅	118-120
15	1307	cyclo-C ₅ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	cyclo-C ₃ H ₅	55- 57
	1308	cyclo-C ₅ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	CH ₃	100-101
	1309	cyclo-C ₅ H ₉	H	CH ₃	166-167
	1310	cyclo-C ₅ H ₉	H	tert.-C ₄ H ₉	125-126
	1311	cyclo-C ₅ H ₉	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	112-114
20	1312	Tetrahydro- pyran-3-yl	Succinimido	C ₆ H ₅	80
	1313	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	tert.-C ₄ H ₉	179-184
	1314	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	cyclo-C ₄ H ₅	177-180
25	1315	2,6F ₂ -C ₆ H ₃	H	tert.-C ₄ H ₉	128-135
	1316	2,6F ₂ -C ₆ H ₃	H	cyclo-C ₃ H ₅	134-138
	1317	CH ₃ -O-	H	tert.-C ₄ H ₉	δ 1,52 (s;9H), 4,12(s;3H), 7,16(bs;1H,NH)
30	1318	CH ₃ -O-CH ₂	H	tert.-C ₄ H ₉	95-100
	1319	CH ₃ -O-CH ₂	H	cyclo-C ₃ H ₅	90- 95
	1320	CH ₃ -O-CH ₂	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	65- 70
35	1321	CH ₃ -O-CH(CH ₃)-	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	δ 1,45 (s;9H) 1,60 (d;3H), 2,16 und 2,18 (2s;6H), 3,34 (s;3H), 4,87 (quart.; 1H) 8,10(bs;1H,NH)
40					
45	1322	CH ₃ -O-CH(CH ₃)-	H	tert.-C ₄ H ₉	69 - 71
	1323	CH ₃ -O-CH(CH ₃)-	2,6-Br ₂ -4-CN-C ₆ H ₂	tert.-C ₄ H ₉	118-120
50	1324	CH ₃	CH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	δ 1,46 (s;9H) 2,54 (s;3H) 3,82 (s;3H), 5,40(quart.;1H) 9,00(bs;1H,NH)

55

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]	
5	1325	CH ₃	2, 6-Br ₂ -4-CN-C ₆ H ₂	tert.-C ₄ H ₉	143-146
	1326		H	tert.-C ₄ H ₉	168-170
10	1327		H	tert.-C ₄ H ₉	157
15	1328		H	tert.-C ₄ H ₉	254
20	1329		CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	δ 1, 5 (s; 9H), 3, 8 (s; 3H), 3, 9 (s; 3H), 6, 5 (d; 1H), 7, 6 (d; 1H), 8, 7 (bs, 1H, NH)
25	1330		CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	120-122°C
30	1331		CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	δ 1, 5 (s; 9H), 3, 7 (s; 3H), 3, 8 (s; 3H), 3, 9 (s; 3H), 6, 0 (s; 1H), 9, 2 (bs, 1H, NH)
35	1332		H	tert.-C ₄ H ₉	
	1333		-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
40	1334		H	tert.-C ₄ H ₉	
45	1335		-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	

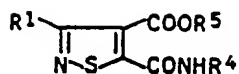
Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
1336	Pyrid-2-yl	H	tert.-C ₄ H ₉	
1337	Pyrid-2-yl	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1338	Pyrid-3-yl	H	tert.-C ₄ H ₉	
1339	Pyrid-3-yl	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1340	Pyrid-4-yl	H	tert.-C ₄ H ₉	
1341	Pyrid-4-yl	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1342	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	H	tert.-C ₄ H ₉	
1343	4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	
1344	CH ₃	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	
1345	CH ₃	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
1346	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	
1347	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	
1348	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
1349	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	
1350	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
1351	i-C ₃ H ₇	Cyclopentanimino	tert.-C ₄ H ₉	113-115

Tabelle 2



Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/ ¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
2001	CH ₃	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	
2002	CH ₃	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
2003	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	Öl; 1,46 (s; 9H), 1,60 (s; 9H), 2,50 (s; 3H), 7,94 (bs; 1H, NH)
2004	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	
2005	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
2006	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	tert.-C ₄ H ₉	
2007	i-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	

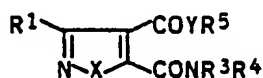
5 Tabelle 3



10	Nr.	R1	R5	R4	Fp [°C]/H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
	3001	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇	153-154
	3002	CH ₃	H	tert.-C ₄ H ₉	158-159
15	3003	CH ₃	H	C ₆ H ₅	178-183
	3004	CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄	231
	3005	CH ₃	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	221-223
	3006	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	138-140
20	3007	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	55- 56
	3008	C ₂ H ₅	H	tert.-C ₄ H ₉	155-157
	3009	C ₂ H ₅	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	39
	3010	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	164
	3011	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	130-131
25	3012	C ₂ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	202-204
	3013	C ₂ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	158-159
	3014	C ₂ H ₅	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	191-195
	3015	C ₂ H ₅	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	84
30	3016	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	160-162
	3017	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	90- 91
	3018	i-C ₃ H ₇	H	tert.-C ₄ H ₉	178-179
	3019	i-C ₃ H ₇	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	38- 41
35	3020	i-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	171-172
	3021	i-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₆ H ₅	92- 93
	3022	i-C ₃ H ₇	H	4-Cl-C ₆ H ₄	185-186
	3023	i-C ₃ H ₇	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	92- 93
40	3024	i-C ₃ H ₇	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	177-179
	3025	i-C ₃ H ₇	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	37- 45
	3026	C ₆ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	144
	3027	C ₆ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇	98-100
	3028	C ₆ H ₅	H	tert.-C ₄ H ₉	209
45	3029	C ₆ H ₅	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	130-131
	3030	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	204
	3031	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	100-101
	3032	C ₆ H ₅	H	4-Cl-C ₆ H ₄	209
50	3033	C ₆ H ₅	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	157-158
	3034	C ₆ H ₅	H	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	217
	3035	C ₆ H ₅	CH ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	131-132
	3036	i-C ₃ H ₇	Succinimido	i-C ₃ H ₇	98-100
55	3037	i-C ₃ H ₇	Succinimido	tert.-C ₄ H ₉	75- 76

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁴	Fp [°C]/H-NMR (CDCl ₃) [ppm]
3038	i-C ₃ H ₇	Na [⊕]	tert.-C ₄ H ₉	300
3039	i-C ₃ H ₇	K [⊕]	tert.-C ₄ H ₉	110
3040	i-C ₃ H ₇	Na [⊕]	C ₆ H ₅	330
3041	i-C ₃ H ₇	K [⊕]	C ₆ H ₅	300
3042	i-C ₃ H ₇	H ₃ N [⊕] -CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	154-157
3043	i-C ₃ H ₇	H ₃ N [⊕] -CH ₂ -CH ₂ -OH	C ₆ H ₅	162-164
3044	i-C ₃ H ₇	Succinimido	C ₆ H ₅	161
3045	CH ₃	-N=C(CH ₃) ₂	tert.-C ₄ H ₉	97- 98

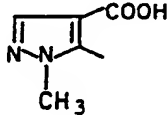
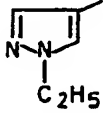

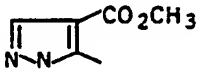

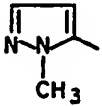
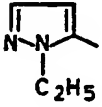
Analog können darüber hinaus beispielsweise weitere Verbindungen hergestellt werden mit der allgemeinen Struktur



wobei für X und Y Sauerstoff oder Schwefel, und beispielsweise
 R¹ für einen Rest aus der Gruppe Q1 bis Q61,
 R⁵ für einen Rest aus der Gruppe M1 bis M78,
 R³ für einen Rest aus der Gruppe P₁-P₁₁,
 R⁴ für einen Rest aus der Gruppe L1 bis L195 stehen und
 die Reste X, Y, P, Q, M und L beliebig kombiniert werden können.



R¹, R⁵, R³ und R⁴ können beispielsweise die folgenden Reste bedeuten:

Verb. Nr.	R ¹	Verb. Nr.	R ¹
Q1	H	Q24	Tetrahydropyran-3-yl
Q2	CH ₃	Q25	Tetrahydropyran-3-yl
Q3	C ₂ H ₅	Q26	C ₆ H ₅
Q4	n-C ₃ H ₇	Q27	2-F-C ₆ H ₄
Q5	i-C ₃ H ₇	Q28	3-F-C ₆ H ₄
Q6	n-C ₄ H ₉	Q29	4-F-C ₆ H ₄
Q7	i-C ₄ H ₉	Q30	2-Cl-C ₆ H ₄
Q8	s-C ₄ H ₉	Q31	3-Cl-C ₆ H ₄
Q9	tert.-C ₄ H ₉	Q32	4-Cl-C ₆ H ₄
Q10	cyclo-C ₃ H ₅	Q33	2-CH ₃ -C ₆ H ₄
Q11	cyclo-C ₄ H ₇	Q34	3-CH ₃ -C ₆ H ₄
Q12	cyclo-C ₅ H ₉	Q35	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
Q13	cyclo-C ₆ H ₁₁	Q36	2-CF ₃ -C ₆ H ₄
Q14	cyclo-C ₇ H ₁₃		

Verb. Nr.	R ¹	Verb. Nr.	R ¹
5	Q15— cyclo-C ₈ H ₁₅	Q37	3-CF ₃ -C ₆ H ₄
	Q16 CF ₃	Q38	4-CF ₃ -C ₆ H ₄
	Q17 CH ₂ OCH ₃	Q39	2-OCH ₃ -C ₆ H ₄
	Q18 CH(CH ₃)OCH ₃	Q40	3-OCH ₃ -C ₆ H ₄
10	Q19 CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	Q41	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄
	Q20 CH ₂ OC ₂ H ₅	Q42	4-OCF ₃ -C ₆ H ₄
	Q21 Tetrahydrofur-2-yl	Q43	4-SCH ₃ -C ₆ H ₄
		Q44	4-SCF ₃ -C ₆ H ₄
15	Q22 Tetrahydrofur-2-yl	Q45	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
	Q23 Tetrahydrofur-2-yl	Q46	4-CN-C ₆ H ₄
	Q47 neo-C ₅ H ₁₁	Q56	
20	Q48 CH ₃ O		
	Q49 C ₂ H ₅ O	Q57	
	Q50 C ₆ H ₅ -CH ₂		
25	Q51 4-F-C ₆ H ₄ -CH ₂		
	Q51 4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -		
	Q52 	Q58	
30	Q53 	Q59	Pyrid-2-yl
	Q54 	Q60	Pyrid-3-yl
35		Q61	Pyrid-4-yl
	Q55 	Q62	2,6-F ₂ -C ₆ H ₃
40			
45			
50			
55			

	Verb.	R ⁵
5	Nr.	
	M1	H
	M2	CH ₃
10	M3	C ₂ H ₅
	M4	n-C ₃ H ₇
	M5	i-C ₃ H ₇
	M6	n-C ₄ H ₉
15	M7	s-C ₄ H ₉
	M8	t-C ₄ H ₉
	M9	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃
	M10	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
20	M11	CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅
	M12	Succinimido
	M13	Li [⊕]
	M14	Na [⊕]
25	M15	K [⊕]
	M16	NH ₄ [⊕]
	M17	H ₃ N [⊕] i-C ₃ H ₇
	M18	H ₂ N [⊕] (i-C ₃ H ₇) ₂
30	M19	H ₃ N [⊕] CH ₂ CH ₂ OH
	M20	CH ₂ CH=CH ₂
	M21	CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂
	M22	CH ₂ -C(Cl)=CH ₂
35	M23	CH ₂ -C≡CH
	M24	CH ₂ -C≡C-CH ₂ OH
	M25	-N=C(CH ₃) ₂
	M26	-N=C(C ₂ H ₅) ₂
40	M27	CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂
	M28	CH ₂ -CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂
	M29	CH ₂ -CH ₂ N [⊕] (CH ₃) ₃ I [⊖]
	M30	CH ₂ -CF ₃
45	M31	Phenyl
	M32	Phenylethyl
	M33	CH ₂ -CH ₂ -Si(CH ₃) ₃
	M34	CH ₂ -CH ₂ -ON=C(CH ₃) ₂
50	M35	CH ₂ -PO(OC ₂ H ₅) ₂
	M36	CH(CH ₃)CH(OCH ₃) ₂
	M37	CH ₂ -CON(C ₂ H ₅) ₂
	M38	N(C ₂ H ₅) ₂
55	M39	CH ₂ -OCH ₂ -C ₆ H ₅

	Verb.	R ⁵
	Nr.	
5		
	M40	CH(COOCH ₃) ₂
	M41	-N=C(cyclo-C ₃ H ₅) ₂
10		
	M42	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-N=C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
15		
	M43	Cyclohexanimino
	M44	Cyclooctanimino
	M45	CH ₂ -CH ₂ -Cl
	M46	CH ₂ =CH ₂ -CN
20		
	M47	CH ₂ -CCl ₃
	M48	Pyrid-3-ylmethyl
	M49	Thien-2-yl-methyl
25		
	M50	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-O-CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \end{array}$
	M51	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$
30		
	M52	$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-O} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{-O-C=O} \end{array}$
	M53	-CH(C ₆ H ₅)COOCH ₃
35		
	M54	cyclo-C ₆ H ₁₁
	M55	-CH ₂ -OCH ₂ -C ₆ H ₅
	M56	Tetrahydropyran-2-yl
	M57	Tetrahydrofur-2-yl
40		
	M58	(4-Brom-benzoyl)methyl
	M59	(4-Methoxybenzoyl)methyl
	M60	-CH(COOCH ₃) ₂
	M61	Phthalimidomethyl
45		
	M62	Fur-2-ylmethyl
	M63	Tetrahydrofur-2-yl-methyl
	M64	Pyrid-2-ylmethyl
	M65	Pyrid-4-ylmethyl
50		
	M66	Pyrid-3-yl-methyl
	M67	Thien-2-yl-methyl
	M68	-CH(C ₆ H ₅)COOCH ₃
	M69	Piperidino
55		
	M70	Phthalimido

Verb. Nr.	R ⁵
M71	
M72	$-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
M73	$-\text{N}=\text{CH}-$ 
M74	2-NO ₂ -4-F-C ₆ H ₃
M75	3, 5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃
M76	CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
M77	4-NHCOCH ₃ -C ₆ H ₄
M78	2, 4-Dichlorbenzyl

Verb. Nr.	R ³	Verb. Nr.	R ³
P1	H	P12	CH ₂ OC ₂ H ₅
P2	CH ₃	P13	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
P3	C ₂ H ₅	P14	CH ₂ SCH ₃
P4	n-C ₃ H ₇	P15	CH ₂ SC ₂ H ₅
P5	i-C ₃ H ₇	P16	CH ₂ CH ₂ SCH ₃
P6	n-C ₄ H ₉	P17	CH ₂ -CH ₂ -N(CH ₃) ₂
P7	s-C ₄ H ₉	P18	CH ₂ CH ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂
P8	t-C ₄ H ₉	P19	cyclo-C ₃ H ₅
P9	CH ₂ -CH ₂ OH	P20	cyclo-C ₆ H ₁₁
P10	CH ₂ -CH ₂ Cl	P21	1-Methyl-cyclo-C ₆ H ₁₀
P11	CH ₂ OCH ₃		

Verb.	R ⁴	Verb.	R ⁴
Nr.		Nr.	
5	L1 — H	L21	-CH(C ₂ H ₅)C ₅ H ₁₁
	L2 CH ₃	L22	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃
	L3 C ₂ H ₅	L23	cyclo-C ₃ H ₅
	L4 n-C ₃ H ₇	L24	cyclo-C ₄ H ₇
10	L5 i-C ₃ H ₇	L25	cyclo-C ₅ H ₉
	L6 n-C ₄ H ₉	L26	cyclo-C ₆ H ₁₁
	L7 i-C ₄ H ₉	L27	cyclo-C ₇ H ₁₃
	L8 sec-C ₄ H ₉	L28	cyclo-C ₈ H ₁₅
15	L9 tert.-C ₄ H ₉	L29	1-Methylcyclohexyl
	L10 n-C ₅ H ₁₁	L30	1-Ethylcyclohexyl
	L11 -CH(CH ₃)C ₃ H ₇	L31	3,5-Dimethylcyclohexyl
	L12 -CH(C ₂ H ₅)C ₂ H ₅	L32	3-Trifluormethylcyclohexyl
20	L13 n-C ₆ H ₁₃	L33	Tetrahydropyran-4-yl
	L14 -CH(CH ₃)C ₄ H ₉	L34	4-Methyl-tetrahydropyran
	L15 -CH(C ₂ H ₅)C ₃ H ₇		
	L16 n-C ₇ H ₁₅		
25	L17 -CH(CH ₃)C ₅ H ₁₁		
	L18 -CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉		
	L19 n-C ₈ H ₁₇		
	L20 -CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃		
30			
35			
40			
45			
50			
55			

Verb.	R ⁴	Verb.	R ⁴
Nr.		Nr.	
5	L35 4-Methyl-tetrahydropyran-4-yl	L72 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	
	L36 -CH ₂ -CH=CH ₂	L73 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	
	L37 -CH(CH ₃)CH=CH ₂	L74 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	
	L38 -C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	L75 2-CH ₃ -C ₆ H ₄	
10	L39 -C(CH ₃ , C ₂ H ₅)CH=CH ₂	L76 3-CH ₃ -C ₆ H ₄	
	L40 -C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	L77 4-CH ₃ -C ₆ H ₄	
	L41 -C(CH ₃ , C ₂ H ₅)C ₂ H ₅	L78 2-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
	L42 -C(CH ₃) ₂ C ₃ H ₇	L79 3-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
15	L43 -C(CH ₃) ₂ cycloC ₆ H ₁₁	L80 4-C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
	L44 -CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	L81 3-tert.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	
	L45 -CH ₂ CH=CHCH ₃	L82 4-tert.-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	
	L46 -CH(CH ₃)CH=CHCH ₃	L83 2,3-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
20	L47 -C(CH ₃) ₂ CH=CHCH ₃	L84 2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
	L48 -CH ₂ C≡CH	L85 2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
	L49 -CH(CH ₃)C≡CH	L86 2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
	L50 -C(CH ₃) ₂ C≡CH	L87 3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
25	L51 -C(CH ₃ , C ₂ H ₅)C≡CH	L88 3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
	L52 -C(C ₂ H ₅) ₂ C≡CH	L89 2,3,4-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	
	L53 -CH ₂ C≡CCH ₃	L90 2,3,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	
	L54 -CH(CH ₃)C≡CCH ₃	L91 2,4,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	
30	L55 -C(CH ₃) ₂ C≡CCH ₃	L92 2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	
	L56 -CH ₂ C ₆ H ₅	L93 3,4,5-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	
	L57 -CH(CH ₃)C ₆ H ₅	L94 2-CF ₃ -C ₆ H ₄	
	L58 -C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	L95 3-CF ₃ -C ₆ H ₄	
35	L59 -CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	L96 4-CF ₃ -C ₆ H ₄	
	L60 -CH ₂ CH ₂ SCH ₃	L97 2-F-C ₆ H ₄	
	L61 -CH(CH ₃)CH ₂ SCH ₃	L98 3-F-C ₆ H ₄	
	L62 -C(CH ₃) ₂ CH ₂ SCH ₃	L99 4-F-C ₆ H ₄	
40	L63 -CH ₂ CH ₂ CH ₂ SCH ₃	L100 2-Cl-C ₆ H ₄	
	L64 -CH ₂ CH ₂ Cl	L101 3-Cl-C ₆ H ₄	
	L65 -CH(CH ₃)CH ₂ Cl	L102 4-Cl-C ₆ H ₄	
	L66 -C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl	L103 2-Br-C ₆ H ₄	
45	L67 -CH ₂ CH ₂ OCH ₃	L104 3-Br-C ₆ H ₄	
	L68 -CH(CH ₃)CH ₂ OCH ₃	L105 4-Br-C ₆ H ₄	
	L69 -C(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₃	L106 2,3-F ₂ -C ₆ H ₃	
	L70 -CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	L107 2,4-F ₂ -C ₆ H ₃	
50	L71 -CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	L108 2,5-F ₂ -C ₆ H ₃	
		L109 2,6-F ₂ -C ₆ H ₃	
		L110 2,3-Cl ₂ -C ₆ H ₃	

Verb. Nr.	R ⁴	Verb. Nr.	R ⁴
5	L111 2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	L149 3-SCH ₃ -C ₆ H ₄	
	L112 2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	L150 4-SCH ₃ -C ₆ H ₄	
	L113 2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	L151 2-SC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
	L114 3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	L152 3-SC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
10	L115 3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	L153 4-SC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
	L116 2,3,4-Cl ₃ -C ₆ H ₂	L154 2-S-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	
	L117 2,3,5-Cl ₃ -C ₆ H ₂	L155 3-S-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	
	L118 2,4,6-Cl ₃ -C ₆ H ₂	L156 4-S-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	
15	L119 3,4,5-Cl ₃ -C ₆ H ₂	L157 2,4-(SCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	
	L120 2-CN-C ₆ H ₄	L158 2-SCF ₃ -C ₆ H ₄	
	L121 3-CN-C ₆ H ₄	L159 3-SCF ₃ -C ₆ H ₄	
	L122 4-CN-C ₆ H ₄	L160 4-SCF ₃ -C ₆ H ₄	
20	L123 2-OCH ₃ -C ₆ H ₄	L161 2-NO ₂ -C ₆ H ₄	
	L124 3-OCH ₃ -C ₆ H ₄	L162 3-NO ₂ -C ₆ H ₄	
	L125 4-OCH ₃ -C ₆ H ₄	L163 4-NO ₂ -C ₆ H ₄	
	L126 2-OC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	L164 2,3-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	
25	L127 3-OC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	L165 2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	
	L128 4-OC ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	L166 2,5-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	
	L129 2-O-n-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	L167 2,6-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	
	L130 3-O-n-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	L168 3,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	
30	L131 4-O-n-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	L169 3,5-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	
	L132 2-O-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	L170 2-CHO-C ₆ H ₄	
	L133 3-O-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	L171 3-CHO-C ₆ H ₄	
	L134 4-O-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	L172 4-CHO-C ₆ H ₄	
35	L135 2,3-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	L173 2-C(=O)CH ₃ -C ₆ H ₄	
	L136 2,4-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃		
	L137 2,5-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	L174 3-C(=O)CH ₃ -C ₆ H ₄	
40	L138 2,6-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃		
	L139 3,4-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	L175 4-C(=O)CH ₃ -C ₆ H ₄	
	L140 3,5-(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃		
	L141 3,4,5-(OCH ₃) ₃ -C ₆ H ₂		
45	L142 2-OCF ₃ -C ₆ H ₄	L176 2-CC(=O)C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
	L143 3-OCF ₃ -C ₆ H ₄		
	L144 4-OCF ₃ -C ₆ H ₄	L177 3-CC(=O)C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
50	L145 2-OCF ₂ CHF ₂ -C ₆ H ₄		
	L146 3-OCF ₂ CHF ₂ -C ₆ H ₄	L178 4-CC(=O)C ₂ H ₅ -C ₆ H ₄	
	L147 4-OCF ₃ CHF ₂ -C ₆ H ₄		
55	L148 2-SCH ₃ -C ₆ H ₄		

	Verb.	R ⁴
5	Nr.	
	L179	$2-\text{C}(=\text{O})-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4$
10	L180	$3-\text{C}(=\text{O})-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4$
	L181	$4-\text{C}(=\text{O})-\text{n}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4$
15	L182	$2-\text{CCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$
20	L183	$3-\text{CCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$
25	L184	$4-\text{CCF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$
30	L185	1-Naphthyl
	L186	2-Naphthyl
	L187	C ₆ H ₅
	L188	Piperidino
	L189	Tetrahydrofur-3-yl
35	L190	Thiazol-2-yl
	L191	5-Methyl-thiazol-2-yl
	L192	5-Ethyl-thiazol-2-yl
	L193	5-n-Propyl-thiazol-2-yl
40	L194	4-Methyl-5-carboxy-thiazol-2-yl
	L195	Cyclopropylmethyl

Die Verbindungen Ia bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von
 45 direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder
 sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumit-
 teln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet
 werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall
 möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen Ia eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen,
 50 Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen aus Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie
 Kerosin oder Dieselöl, ferner aus Kohlenteerölen sowie aus Ölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs,
 aus aliphatischen, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetra-
 hydronaphthalin, alkylerte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohex-
 55 anol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid,
 Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren
 Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung

von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryl- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenol-ether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1006 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1006 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1022 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1049 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

V. 20 Gew.-Teile des Wirkstoffs Nr. 3038 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1075 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gew.-Teile des Wirkstoffs Nr. 1220 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 20 Gew.-Teile des Wirkstoffs Nr. 1026 werden mit 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykoether, 2 Gew.-Teilen Natriumsalz eines Phenol-Formaldehyd-Kondensats und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff.

Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im Vorauf- oder vorzugsweise im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 1 kg/ha.

In Anbetracht des erfaßbaren Wirkungsspektrums zur Bekämpfung der unerwünschten Pflanzen der Verträglichkeit für Kulturpflanzen oder der erwünschten Beeinflussung des Wachstums derselben sowie angesichts der Vielfalt der Applikationsmethoden können die Verbindungen der Formel Ia sowie die sie enthaltenden herbiziden Mittel in einer großen Zahl von Kulturpflanzen eingesetzt werden.

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
5	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
	<i>Avena sativa</i>	Hafer
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
10	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>esculenta</i>	Rote Rübe
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe
15	<i>Brassica napus</i> var. <i>rapa</i>	Weißer Rübe
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor - Färberdistel
20	<i>Carya illinoensis</i>	Pekannußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus maxima</i>	Pampelmuse
	<i>Citrus reticulata</i>	Mandarine
25	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
	<i>Cucumis melo</i>	Melone
30	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
35	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> , <i>Gossypium herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
40	<i>Helianthus tuberosus</i>	Topinambur
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
45	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum

50

55

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Lactuca sativa</i>	Kopfsalat
5	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
10	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze
	<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane
	<i>Nicotiana tabacum</i> (N. rustica)	Tabak
15	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
20	<i>Phaseolus mungo</i>	Erdbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolbenhirse
	<i>Petroselinum crispum</i> spp. tuberosum	Wurzelpetersilie
25	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Abies alba</i>	Weißtanne
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
30	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus domestica</i>	Pflaume
	<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
35	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
40	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Sesamum indicum</i>	Sesam
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
45	<i>Sorghum bicolor</i> (s. vulgare)	Mohrenhirse
	<i>Sorghum dochna</i>	Zuckerhirse
	<i>Spinacia oleracea</i>	Spinat
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
50	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Triticum durum</i>	Hartweizen
	<i>Vaccinium corymbosum</i>	Kulturheidelbeere
55	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Preißebeere

	Botanischer Name	Deutscher Name
5	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vigna sinensis</i> (<i>V. unguiculata</i>)	Kuhbohne
	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

10

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Isoxazol-(Isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel Ia mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoozinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, Chinolincarbonsäuren, Sulfonylharnstoffe, Imidazolinone, (Hetero)Aryloxyphenoxypropionsäuren, deren Salze, Ester und Amide und andere Wirkstoffe in Betracht.

15

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel Ia allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam zubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopatogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate hergestellt werden.

25

Anwendungsbeispiele

Die Wirkung der Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel Ia auf das Pflanzenwachstum läßt sich durch Gewächshausversuche zeigen:

30

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 3 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen werden nach Arten getrennt flach eingesät.

35

Bei Voraufaufbehandlung werden die aufbereiteten Wirkstoffe unmittelbar danach auf die Erdoberfläche aufgebracht. Sie werden hierzu in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Nach dem Aufbringen der Mittel werden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach deckt man die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhäuben ab, bis die Pflanzen auflaufen. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wird.

40

Zum Zwecke der Nachaufaufbehandlung werden entweder direkt gesäte oder in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt oder die Pflanzen werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

45

Je nach Wuchsform werden die Testpflanzen bei einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm dann mit den in Wasser als Verteilungsmittel suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen, die durch fein verteilende Düsen gespritzt werden, behandelt. Die Aufwandmenge für die Nachaufaufbehandlung beträgt 1,0 und 3,0 kg/ha a.S.

50

Die Versuchsgefäße werden dann im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 35°C) und für solche gemäßigter Klimate 10 bis 20°C bevorzugt werden. Die Versuchsperiode erstreckt sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit werden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wird ausgewertet.

55

Bewertet wird nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:

55

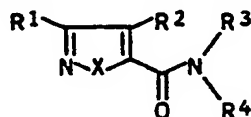
Lateinischer Name	Deutscher Name
Abutilon theophrasti	Chinesischer Hanf
Centaurea cyanus	Kornblume
Chenopodium album	Weißer Gänsefuß
Chrysanthemum coronarium	Kranenwucherblume
Echinochloa crus-galli	Hühnerhirse
Galium aparine	Klettenlabkraut
Ipomoea ssp.	Prunkwindearten
Lolium multiflorum	Ital. Raygras
Mentha piperita	Pfefferminze
Mercurialis annua	einj. Bingelkraut
Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten
Triticum aestivum	Sommerweizen
Viola spp.	Stiefmütterchen
Zea mays	Mais

Der beispielhaft ausgewählte Wirkstoff Nr. 1006 bekämpft unerwünschte Pflanzen im Voraufbauverfahren bei einer Aufwandmenge von 3,0 kg/ha sehr gut.

Bei Nachaufbauanwendung zeigen u.a. die Wirkstoffe Nr. 1004, 1014, 3018, 1026, 1006, 1049 und 1022 bei 1 bis 3 kg/ha Aufwandmenge herbizide Wirkung gegen ein breites Spektrum unerwünschter Pflanzen. Außerdem zeigen die Verbindungen Nr. 1075 und 3038 eine sehr gute herbizide Wirkung an breitblättrigen Pflanzen bei gleichzeitiger Selektivität in Mais. Die Verbindung Nr. 1211 zeigt neben ausgezeichneter herbizider Aktivität Selektivität in Weizen.

Ansprüche

1. Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel



(I),

in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff,

gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Phenyl, das durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Cyano oder Nitro substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,

einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, der durch C₁-C₄-Alkyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann,

oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

R² Formyl, 4,5-Dihydro-oxazol-2-yl oder einen Rest der Formel COYR⁵ oder CONR⁶R⁷,

wobei

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

R⁵ für Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, das durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, Halogen, Cyano, Hydroxy, Trimethylsilyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Dialkylaminocarbonyl, C₁-C₄-Dialkoxyphosphonyl, Alkaniminoxy, Benzyloxy, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzoyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

durch Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Phthalimido oder Pyridyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls durch Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiert sein kann, substituiertes C₃-C₈-Alkenyl,

C₃-C₆-Halogenalkenyl,

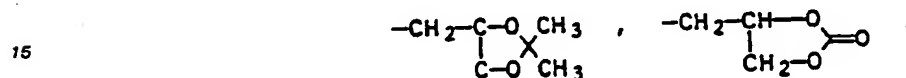
- 5 gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Alkynyl,

C₃-C₆-Cycloalkyl,

C₅-C₆-Cycloalkenyl,

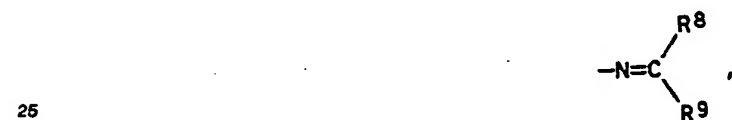
gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Acylamino substituiertes Phenyl,

- 10 einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, oder einen Benzotriazolrest
C₆-C₇-Cycloalkanimino, Phthalimido, Succinimido, für die Reste



-CH₂-CH(OH)-CH₂(OH),

- 20 für ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Mangan, Kupfer, Eisen, Ammonium und substituiertes Ammonium oder für den Rest



wobei R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Furyl oder zusammen eine Methylenkette der Formel -(CH₂)_m- mit m = 4 bis 7 Kettengliedern bedeuten und R⁹

- 30 zusätzlich Wasserstoff bedeutet,

R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl und

R⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl stehen oder wobei

R⁶ und R⁷ eine Methylenkette mit 4 oder 5 Gliedern bilden,

R³ Wasserstoff,

- 35 gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Dialkylamino substituiertes C₁-C₈-Alkyl

oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl und

R⁴ Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy,

- 40 gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Dialkylamino, Halogen, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, das durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl,

gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₁₀-Alkenyl oder C₃-C₁₀-Alkynyl,

- 45 gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,

C₁-C₄-Dialkylamino,

einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Halogen substituierten 3- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel

- 50 und gegebenenfalls durch Methyl substituierten Stickstoff, Naphthyl, oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, C₁-C₆-Alkanoyl oder C₁-C₆-Halogenalkanoyl substituiertes Phenyl bedeuten

oder

- 55 R³ und R⁴ gemeinsam einen Rest der Struktur -(CH₂)_n-Y_p-(CH₂)_q-, wobei n und q 1, 2 oder 3, p 0 oder 1 und Y Sauerstoff, Schwefel oder N-Methyl bedeuten, oder den Rest der Formel
-(CH₂)₃-CO-
bilden,

sowie deren umweltverträglichen Salze

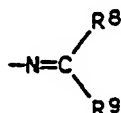
mit der Maßgabe, daß X Schwefel ist, wenn R¹ CH₃, R² COOH oder COOC₂H₅ und R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten, und daß X Sauerstoff ist, wenn R¹ Wasserstoff, R² COOH oder CONH₂ und R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

2. Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Wasserstoff bedeutet.

3. Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamide der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R² COYR⁵, wobei Y für Sauerstoff oder Schwefel und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen substituiertes Phenyl oder den Rest



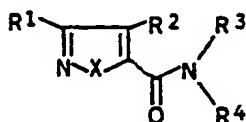
stehen,

R³ Wasserstoff und

R⁴ C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl bedeuten.

4. Isoxazol-5-carbonsäureamid der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ n-Propyl, R² Propan-2-iminoxycarbonyl, R³ Wasserstoff und R⁴ tert.-Butyl bedeuten.

5. Herbizides Mittel, enthaltend ein Isoxazol(isothiazol)-5-carbonsäureamid der Formel



(Ia)

in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff,

gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Phenyl, das durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Cyano oder Nitro substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,

einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, der durch C₁-C₄-Alkyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann,

oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

R² Formyl, 4,5-Dihydro-oxazol-2-yl oder einen Rest der Formel COYR⁵ oder CONR⁶R⁷

wobei

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

R⁵ für Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, das durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, Halogen, Cyano, Hydroxy, Trimethylsilyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Dialkylaminocarbonyl, C₁-C₄-Dialkoxyphosphonyl, Alkaniminoxy, Benzoyloxy, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzoyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, durch Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Phthalimido oder Pyridyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls durch Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiert sein kann, substituiertes C₃-C₈-Alkenyl,

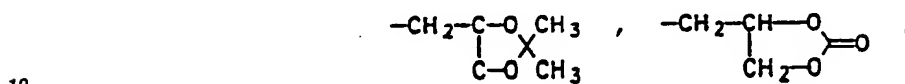
C₃-C₆-Halogenalkenyl,

gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Alkynyl,

C₃-C₆-Cycloalkyl,

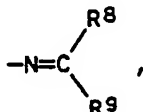
C₅-C₆-Cycloalkenyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Acylamino substituiertes Phenyl,

- 5 einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, oder einen Benzotriazolrest, C₆-C₇-Cycloalkanimo, Phthalimido, Succinimido, für die Reste



-CH₂-CH(OH)-CH₂(OH), für ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Mangan, Kupfer, Eisen, Ammonium und substituiertes Ammonium oder für den Rest

15



20

wobei R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Furyl oder zusammen eine Methylenkette der Formel -(CH₂)_m- mit m = 4 bis 7 Kettengliedern bedeuten und R⁹ zusätzlich Wasserstoff bedeutet,

R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl und

25 R⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl stehen oder wobei

R⁵ und R⁷ eine Methylenkette mit 4 oder 5 Gliedern bilden,

R³ Wasserstoff,

gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Dialkylamino substituiertes C₁-C₈-Alkyl

30 oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl und

R⁴ Wasserstoff, Hydroxyl,

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Dialkylamino, Halogen, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, das durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-

35 Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl,

gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₁₀-Alkenyl oder C₃-C₁₀-Alkyl,

gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,

40 C₁-C₄-Dialkylamino,

einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Halogen substituierten 3- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Stickstoff,

oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, C₁-C₆-Alkanoyl oder C₁-C₆-Halogenalkano-
45 noyl substituiertes Phenyl bedeuten

oder

R³ und R⁴ gemeinsam einen Rest der Struktur -(CH₂)_n-Y_p-(CH₂)_q-, wobei n und q 1, 2 oder 3, p 0 oder 1 und Y Sauerstoff, Schwefel oder N-Methyl bedeuten, oder den Rest der Formel

50 -(CH₂)₃-CO-

bilden sowie deren umweltverträglichen Salze.

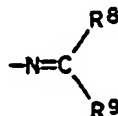
6. Herbizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamid der Formel Ia.

7. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Isoxazol-
55 (Isouthiazol)-5-carbonsäureamid der Formel Ia enthält, in der R³ Wasserstoff bedeutet.

8. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff ein Isoxazol-
(Isouthiazol)-5-carbonsäureamid der Formel Ia enthält, in der

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R^2 COYR⁵, wobei Y für Sauerstoff oder Schwefel und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen substituiertes Phenyl oder den Rest



stehen,

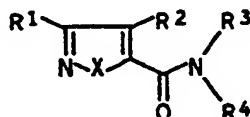
R³ Wasserstoff und

R⁴ C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl bedeuten.

9. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünschten Pflanzen und/oder die von unerwünschten Pflanzenwuchs freizuhaltende Fläche mit einer herbizid wirksamen Menge eines Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamids der Formel Ia behandelt.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamiden der Formel I



(I),

in der

X Sauerstoff oder Schwefel,

R¹ Wasserstoff,

gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Halogen, Cyano oder Phenyl, das durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Cyano oder Nitro substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy,

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, der durch C₁-C₄-Alkyl, Carboxyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiert sein kann,

oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

R² Formyl, 4,5-Dihydro-oxazol-2-yl oder einen Rest der Formel COYR⁵ oder CONR⁶R⁷,

wobei

Y für Sauerstoff oder Schwefel,

R⁵ für Wasserstoff,

C₁-C₈-Alkyl, das durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkoxy, Halogen, Cyano, Hydroxy, Trimethylsilyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Carboxyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Dialkylaminocarbonyl, C₁-C₄-Dialkoxyposphonyl, Alkaniminoxy, Benzyloxy, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder Halogen substituiertes Benzoyl oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, durch Thienyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Phthalimido oder Pyridyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls durch Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro oder Cyano substituiert sein kann, substituiertes C₃-C₈-Alkenyl,

C₃-C₆-Halogenalkenyl,

gegebenenfalls durch Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Alkynyl,

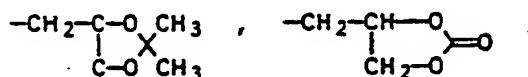
C₃-C₆-Cycloalkyl,

C₅-C₆-Cycloalkenyl,

gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Acylamino substituiertes Phenyl,

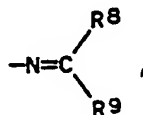
einen 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, oder einen Benzotriazolrest
C₆-C₇-Cycloalkanimino, Phthalimido, Succinimido, für die Reste

5



10 -CH₂-CH(OH)-CH₂(OH) , für ein Äquivalent eines Kations aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Mangan, Kupfer, Eisen, Ammonium und substituiertes Ammonium oder für den Rest

15



20 wobei R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkoxyalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Furyl oder zusammen eine Methylenkette der Formel -(CH₂)_m- mit m = 4 bis 7 Kettengliedern bedeuten und R⁹ zusätzlich Wasserstoff bedeutet,

R⁶ für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl und

R⁷ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl stehen oder wobei

R⁶ und R⁷ eine Methylenkette mit 4 oder 5 Gliedern bilden,

R³ Wasserstoff,

25 gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Dialkylamino substituiertes C₁-C₈-Alkyl

oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl und

R⁴ Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy,

30 gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Dialkylamino, Halogen, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl, das durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio substituiert sein kann, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl,

gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₁₀-Alkenyl oder C₃-C₁₀-Alkynyl,

35 gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro oder Cyano substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Dialkylamino,

einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder Halogen substituierten 3- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Rest mit einem oder zwei Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel

40 und gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Stickstoff, Naphthyl,

oder gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, Halogen, Nitro, Cyano, Formyl, C₁-C₆-Alkanoyl oder C₁-C₆-Halogenalkanoyl substituiertes Phenyl bedeuten

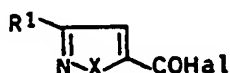
oder

45 R³ und R⁴ gemeinsam einen Rest der Struktur -(CH₂)_n-Y_p-(CH₂)_q-, wobei n und q 1, 2 oder 3, p 0 oder 1 und Y Sauerstoff, Schwefel oder N-Methyl bedeuten, oder den Rest der Formel

-(CH₂)₃-CO-
bilden,

mit der Maßgabe, daß X Schwefel ist, wenn R¹ CH₃, R² COOH oder COOC₂H₅ und R³ und R⁴ Wasserstoff
50 bedeuten, und daß X Sauerstoff ist, wenn R¹ Wasserstoff, R² COOH oder CONH₂ und R³ und R⁴ Wasserstoff bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Isoxazol(Isothioazol)-5-carbonsäurehalogenid der Formel VI

55

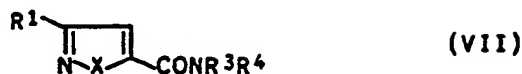


(VI)

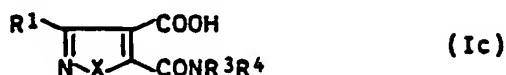
mit einem Amin der Formel V

HNR^3R^4 (V)

zu einem Isoxazol(Isothiazol)amid der Formel VII



umsetzt und dieses Amid mit Alkylolithium und Kohlendioxid zu der entsprechenden Isoxazol(Isothiazol)-4-carbonsäure der Formel Ic



umsetzt und diese Säure durch Veresterung mit einem Alkohol der Formel IX

HY-R^5 (IX)

in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels in ein Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamid der Formel I überführt.

2. Herbizides Mittel, enthaltend inerte Zusatzstoffe und 0,1 bis 95 Gew.% eines Isoxazol(Isothiazol)-5-carbonsäureamids der Formel



in der die Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die gleichen Bedeutungen haben wie in Formel I gemäß Anspruch 1, mit der Maßgabe, daß X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, wenn R^1 Wasserstoff oder CH_3 , R^2 COOH , COOC_2H_5 oder CONH_2 und R^3 und R^4 Wasserstoff bedeuten.